

Untersuchungen der Mikrostruktur
von dünnen Metallschichten mittels
Röntgenbeugungsmethoden

von
Karlheinz Häupl
aus
Nürnberg

Diss.
Erlangen
1904

1005 # 31

Untersuchungen der Mikrostruktur von dünnen Metallschichten mittels Röntgenbeugungsmethoden

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karlheinz Häupl

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Dezember 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1982 bis November 1984 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann angefertigt.

Herrn Prof. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Unterstützung und wertvollen Hinweise bei der Durchführung der Versuche und Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Mein Dank gilt ebenso dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für seine wohlwollende Förderung.

Allen Mitarbeitern des Instituts und vor allem den Institutswerkstätten danke ich für die stets hilfsbereite und tatkräftige Unterstützung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546217_0005

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Apparativer Versuchsaufbau	3
2.1.	Ultrahochvakuumapparatur	3
2.2.	Aufdampfzelle	3
2.3.	Röntgenapparatur	8
3.	Auswertverfahren	10
3.1.	Linienprofilanalyse	10
3.1.1.	Parameter zur Beschreibung eines Linienprofils	11
3.1.2.	Eliminierung des instrumentellen Einflusses	14
3.1.2.1.	Näherungsverfahren	15
3.1.2.2.	Fourier-Entfaltung (STOKES-Methode)	22
3.1.3.	Bestimmung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen	30
3.1.3.1.	Linienbreitenanalyse	30
3.1.3.2.	Warren-Averbach-Analyse	34
3.1.3.3.	Varianz-Analyse	41
3.1.3.4.	Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten	44
3.1.4.	Rauhigkeitsanalyse von dünnen Filmen	48
3.2.	Gitterkonstantenbestimmung	57
3.3.	Texturanalyse	61
4.	Au/Cu- und Pd/Ag-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten	65
4.1.	Filmpräparation	65
4.2.	Das System Au/Cu(111)/Si(111)	67
4.2.1.	Übersicht	67
4.2.2.	Texturuntersuchungen	69
4.2.3.	Gitterkonstanten	77
4.2.4.	Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen	86
4.2.5.	Rauhigkeiten	103

4.3.	Das System Pd/Ag(111)/Si(111)	112
4.3.1.	Übersicht	112
4.3.2.	Texturuntersuchungen	114
4.3.3.	Gitterkonstanten	118
4.3.4.	Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen	120
4.3.5.	Rauhigkeiten	130
4.3.6.	Temperungsverhalten	131
5.	Ag-Pd-Legierungsfilme auf Si(111)- und Glas-Substraten	135
5.1.	Präparation der Legierungsfilme	135
5.2.	Übersicht	136
5.3.	Texturuntersuchungen	138
5.4.	Gitterkonstanten	142
5.5.	Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen	144
5.6.	Temperungsverhalten	150
6.	Zusammenfassung	152
	Anhang I (Computerprogramm)	155
	Anhang II (Computerprogramm)	161
	Literaturverzeichnis	162

1. Einleitung

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung dünner Metallfilme in integrierten Schaltungen und Halbleiterbauelementen /1,2/, sowie als Modelladsorbentien zur Aufklärung von Primärprozessen bei der heterogenen Katalyse /3/, stellt die Herstellung und Charakterisierung möglichst reiner Filme ein wichtiges Forschungsziel dar. Solche Filme können durch Aufdampfen unter Ultrahochvakuumbedingungen erhalten werden, wobei durch Wahl eines geeigneten Trägermaterials die Filmstruktur in weitem Rahmen variiert werden kann. Durch Aufdampfen auf einkristalline Trägermaterialien lassen sich z.B. epitaktische Einkristallfilme erzeugen /4/, die aufgrund ihrer definierten Oberflächenstruktur ideale Untersuchungsobjekte für die Katalysforschung und die Dünnschichttechnologie darstellen.

Zur Charakterisierung der Struktur, Orientierung und Rauigkeit, welche für die Güte eines Films in elektronischen Bauelementen /5/ sowie für die katalytische Aktivität /6,7/ von entscheidender Bedeutung sind, stehen neben der Röntgenbeugung /8,9/ noch verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Bei dünnen Aufdampffilmen wurden unter anderem Messungen des elektrischen Widerstandes /3,10/, die Beugung langsamer und schneller Elektronen /11,12,13/, die Auger-Elektronen-Spektroskopie /14,15/, Ionen-Rückstreu-Experimente /16,17/, sowie die Transmissions-Elektronenmikroskopie /18,19/ mit Erfolg angewendet. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stehen die Herstellung und röntgenographische Charakterisierung hochorientierter, einkristalliner Filme mit relativ glatten Begrenzungsflächen. Es sollte dabei geprüft werden, ob durch eine Reduzierung der Schichtdicke erstmals Grenzflächenphänomene röntgenographisch nachgewiesen werden können.

Aus Voruntersuchungen war bekannt, daß auf Silicium(111)-Einkristalle aufgedampfte Kupfer- und Silberfilme /20,21/ oder geeignete Sandwichsysteme /22,23/ diesbezüglich besonders günstige Eigenschaften besitzen. In der vorliegenden Arbeit werden speziell die Systeme Au/Cu(111)/Si(111) und Pd/Ag(111)/Si(111) untersucht, wobei die Gitterkonstanten von Gold und Kupfer um ca. 11 %, die von Palladium und Silber um ca. 5 % voneinander abweichen. Je kleiner diese Abweichung der Gitterkonstanten beider Filmmaterialien ist, desto ungestörter sollten die Filme aufwachsen (Pseudomorphismus /24/). Silber zeichnet sich zudem durch eine sehr geringe Neigung zur Silicidbildung aus /25/.

Zur Auswertung der gemessenen Beugungsreflexe werden neben den im Arbeitskreis bisher verwendeten Näherungsverfahren /26/ auch Fourier-Methoden angewendet, wobei insbesondere die in der Literatur seit längerem bekannte Warren-Averbach-Linienprofilanalyse /27/, sowie die Varianz-Analyse /28/ eingesetzt wird. Die Texturanalyse liefert zusätzlich Informationen über die Kristallitorientierung der Filme.

Abschließend wird über erste Ergebnisse der Mikrostruktur von Ag-Pd-Legierungsfilmen, welche ebenfalls große katalytische Bedeutung besitzen / 29,30/, berichtet. Dabei war von Interesse, ob analog zu den nur eine Metallkomponente enthaltenden Aufdampffilmen auch hier einkristalline Legierungsfilme auf Si(111)-Substraten hergestellt werden können.

2. Apparativer Versuchsaufbau

2.1 Ultrahochvakuumapparatur

Die Herstellung sämtlicher Filme erfolgte in dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Ultrahochvakuum-Pumpstand. Diese kommerzielle Metallapparatur der Fa. Varian gestattet es mit Hilfe von Adsorptionspumpen, welche zur Erzeugung eines Vorvakuums benötigt werden, und einer Ionengetterpumpe (30 l/s Noble VacIon Pump) einen Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr bei Raumtemperatur zu erreichen. Dazu muß vorher der Ultrahochvakuumteil der Apparatur, der sich in einem verschließbaren Heizkasten befindet, etwa 6 Stunden bei 250°C ausgeheizt werden.

Die Druckmessung erfolgte im Vorvakuumteil mit einem Pirani-Wärmeleitfähigkeitsmanometer, im Ultrahochvakuumteil mit einem Ionisationsmanometer.

.2 Aufdampfzelle

Die Filme wurden in der in Abb. 2 gezeigten Aufdampfzelle hergestellt. Sie besteht aus 3 mm starkem Duranglas, kann bis zu 400°C ausgeheizt werden und wird über einen Kupfer gedichteten Metallflansch an den Ultrahochvakuum-Pumpstand angeschlossen.

Die als Substrate verwendeten Glas- bzw. Silicium-Einkristall-Proben werden durch Molybdänblech-Backen gehalten, die an beglaste Wolfram-Durchführungen angepunktet sind. Sie dienen im Fall der Silicium-Substrate gleichzeitig als elektrische Stromdurchführungen, um die Silicium-Proben vor dem Bedampfen durch Ausglühen reinigen zu können /31/.

Die Herstellung der Filme erfolgte durch thermisches Abdampfen der entsprechenden spektralreinen Materialien von geeigneten

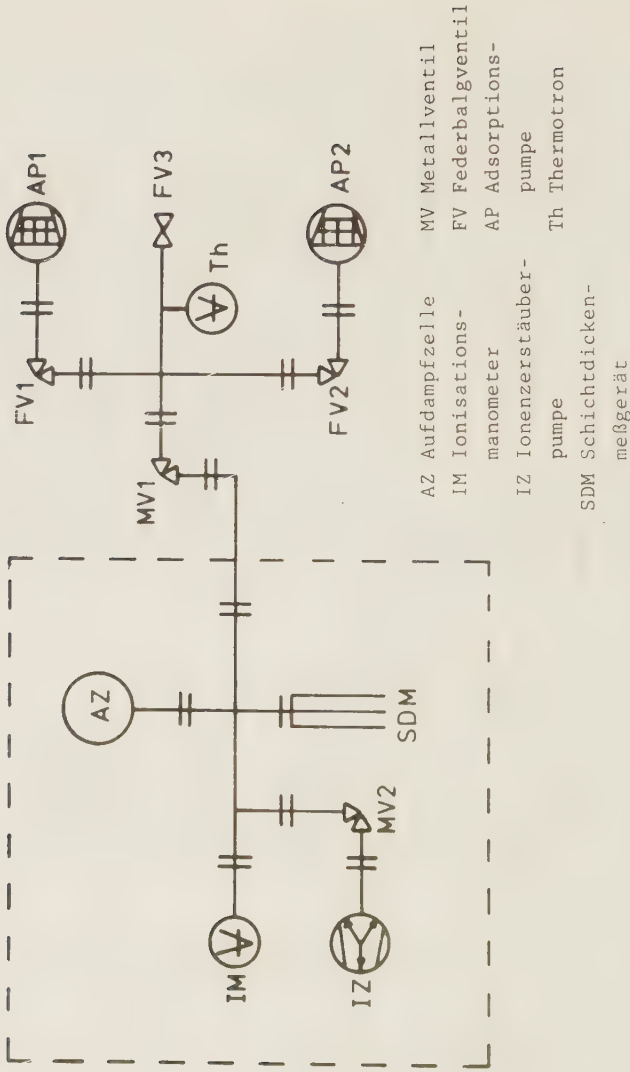
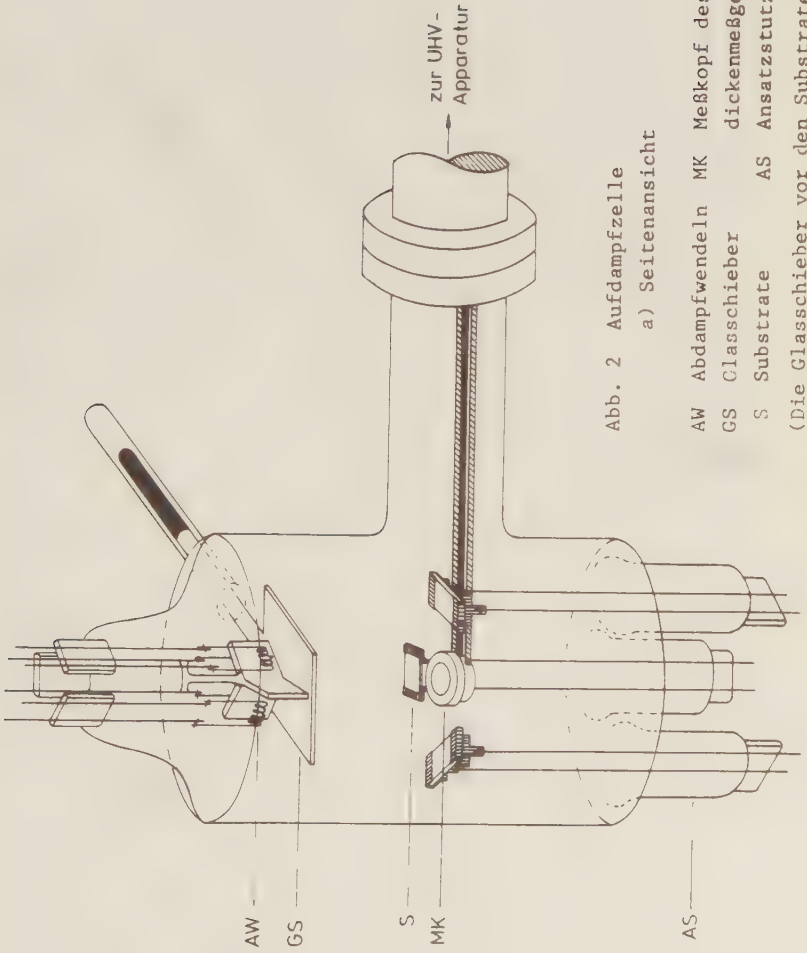


Abb. 1 Blockdiagramm der Ultraschallvakuumapparatur



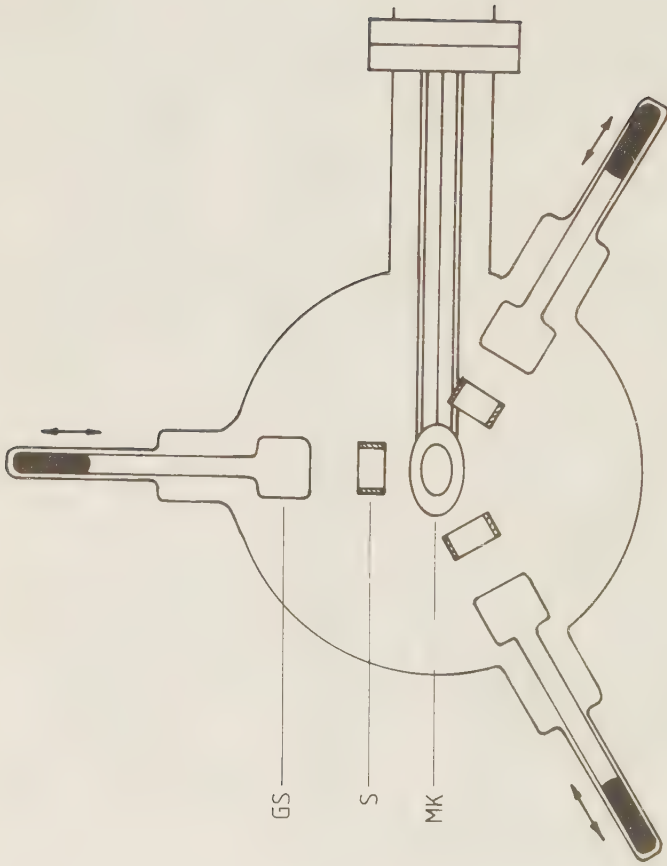


Abb. 2 Aufdampfzelle
b) Aufsicht

GS Glasschieber

S Substrate

MK Meßkopf des Schichtdickenmeßgerätes

Glühwendeln. Die Abdampftrate und die Schichtdicke der Filme wurde in situ mit einem ausheizbaren Schwingquarz-Meßsystem der Fa. Kronos (Modell QM-300) bestimmt.

Die zylinderförmige Aufdampfzelle (Abb. 2) wurde in Anlehnung an eine bereits früher verwendete Anordnung /23/ konstruiert. Der Meßkopf des Schwingquarz-Meßsystems befindet sich jetzt allerdings in der Mitte der Aufdampfzelle. Drei Proben sind auf gleicher Höhe kreisförmig und um 120° gegeneinander versetzt um den Meßkopf angeordnet. Alle Proben können unabhängig voneinander durch bewegliche Glasschieber abgedeckt werden (siehe Abb. 2 b). Über dem Meßkopf sind die Abdampfwendeln angebracht, die ebenfalls um 120° versetzt und an beglaste Wolfram-Durchführungen angepunktet sind. Es können maximal drei mit verschiedenen Materialien bestückte Abdampfwendeln eingesetzt werden, wobei ein gegenseitiges Bedampfen durch eine entsprechend geformte Glastrennplatte verhindert wird. Die Bedampfung des darunterliegenden Schichtdickenmeßkopfes und der Proben kann mit einem Glasschieber, der dicht unterhalb der Unterkante der Wolframwendeln an die Zelle angesetzt ist, unterbrochen werden. Bei vorgeschobenem Glasschieber kann außerdem ein Vorfilm zur Reinigung des betreffenden Metalls abgedampft werden.

Die Aufdampfzelle bietet somit den Vorteil, in einem Arbeitsgang drei Proben wahlweise nacheinander oder gleichzeitig mit verschiedenen Materialien und verschiedenen Schichtdicken zu bedampfen. Durch diese Geometrie und dem relativ großen Abstand der Proben von den Abdampfwendeln wird außerdem die Genauigkeit in der Schichtdickenbestimmung erhöht.

2.3 Röntgenapparatur

Die Struktur der aufgedampften Metallfilme wurde wie in früheren Arbeiten /21,32/ mit einem kommerziellen Röntgen-diffraktometer (Fa. Philips), bestehend aus Großwinkelgoniometer (Typ PW 1050) und Texturanalysator (Typ PW 1078) untersucht. Als Primärstrahlung wurde die $K\alpha$ -Strahlung einer Kobalt-Feinstrukturrohre mit Strichfokus (Fa. C.H.F. Müller, Hamburg) und einer maximalen Leistungsaufnahme von 300 W verwendet. Die $K\beta$ -Strahlung wurde durch ein Eisenfilter weitgehend ausgeblendet.

Die Registrierung der abgelenkten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem Proportionalzählrohr mit nachfolgendem Impulshöhen-diskriminator im θ -2 θ -scan-Verfahren /33/. Die Intensitäten können entweder kontinuierlich mit einem Schreiber oder mit höherer statistischer Genauigkeit punktweise mit einer automatischen Schrittschalteneinheit und Drucker aufgezeichnet werden.

Abb. 3 zeigt die Beugungsanordnung und den Strahlengang im Großwinkelgoniometer. Bei Erfüllung der Bragg-Brentano'schen Fokussierungsbedingung /34/, können nur solche Intensitäten vermessen werden, die von Kristalliten stammen, deren Netzebenen parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet sind.

Der Strahlengang im Texturanalysator ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Auch hier liegt die Bragg-Brentano-Geometrie vor, doch können jetzt durch Drehung der Probe um den Winkel β auch Reflexionen an gegenüber der Oberfläche geneigten Netzebenen untersucht werden.

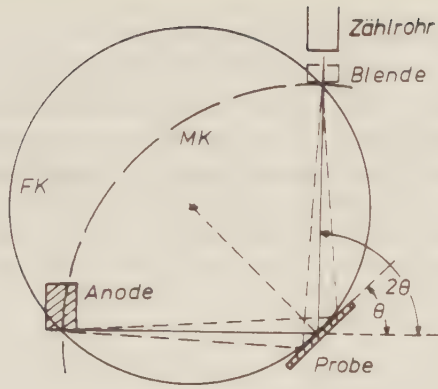


Abb. 3 Strahlengang im Großwinkelgoniometer
FK = Fokussierungskreis, MK = Meßkreis

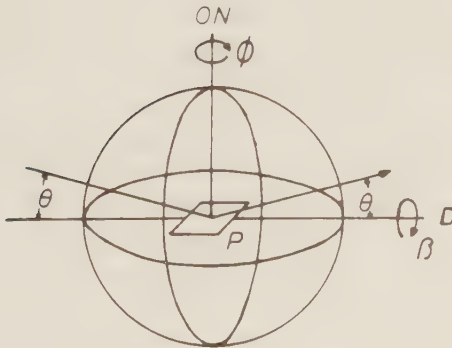


Abb. 4 Strahlengang im Texturanalysator
P = Probe, ON = Oberflächennormale, D = Drehachse, β = Neigungswinkel, ϕ = Azimuthwinkel, θ = Glanzwinkel

3. Auswertverfahren

Die Intensität der von der Probe gebeugten Röntgenstrahlung wird mit dem Detektor registriert und in Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufgetragen. Ein typisches Beispiel für ein auf diese Weise erhaltenes Reflexprofil zeigt Abb. 5.

Zur Analyse und Interpretation der Breite, Position und Form des Reflexes stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die im folgenden näher erläutert werden sollen.

3.1 Linienprofilanalyse

Durch Analyse des experimentell gemessenen Linienprofils erhält man Informationen über /35/:

- die mittlere Größe der kohärent streuenden Bereiche, vereinfacht als mittlere Kristallitgröße bezeichnet,
- die Kristallitgrößenverteilung,
- Natur und Ausmaß von Gitterstörungen in der Probe.

Dabei wird die Form einer Beugungslinie zum einen durch diese probenbedingten Parameter bestimmt, zum anderen wird eine zusätzliche Verbreiterung der Linien durch instrumentelle und geometrische Einflüsse verursacht. Diese sogenannte "instrumentelle Verbreiterung", die die natürliche Linienbreite der verwendeten Röntgenstrahlung, eine nicht aufgelöste α_1 - und α_2 -Überlagerung, merkliche Strahlendivergenz, nicht ideale Fokussierung usw. beinhaltet, muß bei der Auswertung eines Linienprofils eliminiert werden, um das interessierende, nur von den Eigenschaften der Probe beeinflusste Reflexprofil zu erhalten.

Die Analyse der Linienprofile umfaßt daher zwei Hauptschritte:

- a) Korrektur der gemessenen Linienprofile bezüglich instrumenteller Einflüsse

- b) Gewinnung der Informationen über Kristallitgrößen und Gitterstörungen aus den korrigierten Profilen geeigneter Linien im Beugungsspektrum.

Zunächst werden einige Parameter eingeführt, die zur Beschreibung eines Beugungsprofils dienen und bei den jeweiligen Auswertmethoden Verwendung finden. Anschließend wird ein Überblick über die Schritte a) und b) einer Linienprofilanalyse gegeben.

3.1.1 Parameter zur Beschreibung eines Linienprofils

Zur Charakterisierung der Position und Breite eines Linienprofils existieren verschiedene Größen, deren Definition an Hand des in Abb. 5 dargestellten (111)-Reflexprofils eines Gold-Einkristalls verdeutlicht werden sollen.

Die Winkellage des Reflexes kann im wesentlichen durch zwei Meßgrößen festgelegt werden:

- a) Das Peak-Maximum $2\theta_0$ stellt den Scheitelpunkt des Profils dar (Ist der Beugungsreflex, wie in Abb. 5, in die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponente aufgespalten, so können auch zwei getrennte Scheitelpunkte $2\theta_0(K\alpha_1)$ und $2\theta_0(K\alpha_2)$ definiert werden).

- b) Der Schwerpunkt $2\theta_s$ des Profils ist definiert durch /36/

$$2\theta_s = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (1)$$

d.h. die Flächen links und rechts vom Schwerpunkt sind gleich groß.

Der Nachteil bei der Verwendung des Schwerpunktes als Lagemaß liegt im höheren rechnerischen Aufwand und in der

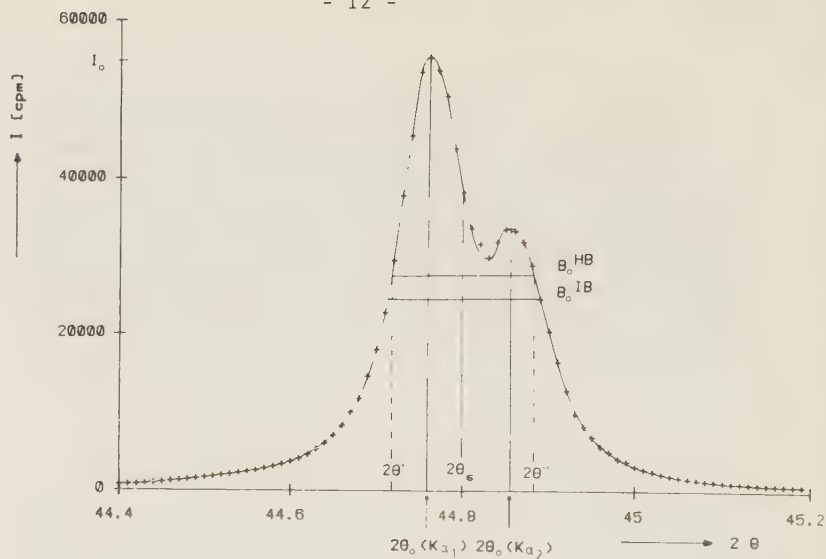


Abb. 5 (111)-Reflexprofil eines Gold-Einkristalls
(Definition der Parameter im Text)

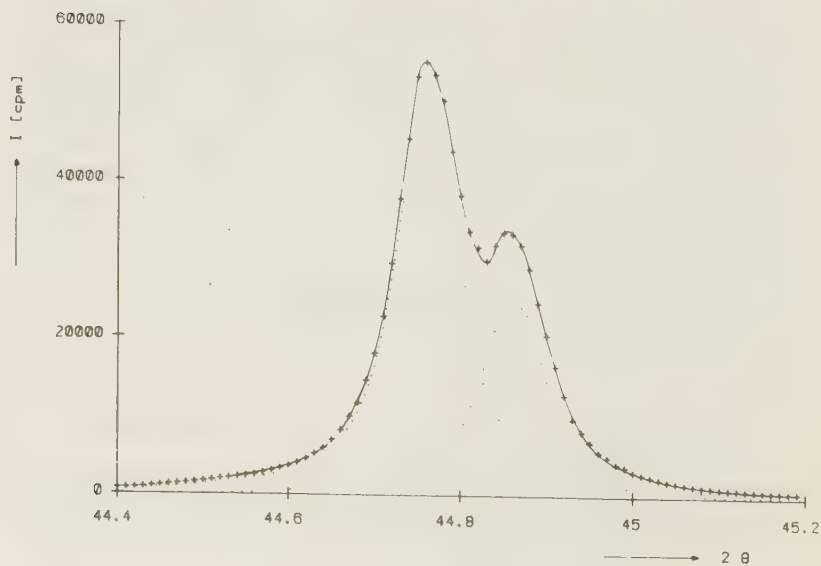


Abb. 6 Zerlegung des Reflexes aus Abb. 5 in seine $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -
Komponenten mittels der DuMond-Rachinger-Korrektur

Flächenbestimmung des Profils, da oft schwer entschieden werden kann, wann die Reflexflanken das Untergrundniveau erreichen. Beträchtliche Vorteile bietet die Kenntnis des Schwerpunktes jedoch z.B. bei der mathematischen Behandlung des Einflusses experimenteller Abweichungen, wie später noch erläutert werden soll.

Als Maß für die Breite des Linienprofils stehen drei Parameter zur Verfügung:

- a) Die Halbwertsbreite B_O^{HB} stellt den Winkelabstand zweier Meßpunkte ($2\theta'$ und $2\theta''$ in Abb. 5) dar, bei denen die Intensität des Peak-Maximums auf die Hälfte abgesunken ist:

$$B_O^{HB} = 2\theta'' - 2\theta' \quad (2)$$

Die Halbwertsbreite ist experimentell einfach zu messen, vom theoretischen Standpunkt aus hat sie jedoch den großen Nachteil, daß bei ihrer Verwendung alle untersuchten Linienprofile eine ähnliche Form aufweisen müssen /28/.

- b) Die Integrale Breite B_O^{IB} ist definiert als der Quotient aus der Fläche unter der Beugungslinie und der Intensität am Peak-Maximum /37/:

$$B_O^{IB} = \frac{1}{I_O} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (3)$$

Die Profilfläche kann entweder mit Hilfe eines Planimeters oder durch Integration im Rahmen eines Computer-Programms (siehe Kap. 3.1.2.2 und Anhang I) ermittelt werden. Die Integrale Breite stellt für Reflexprofile mit unterschiedlicher Linienform eine geeignete Vergleichsgröße dar, die gegenüber der Halbwertsbreite beträchtliche theoretische Vorteile aufweist.

- c) Die Varianz $W(2\theta)$ wurde von WILSON /38/ eingeführt und hat die Bedeutung einer mittleren quadratischen Abweichung vom Schwerpunkt $2\theta_s$:

$$W(2\theta) = \frac{(2\theta - 2\theta_s)^2}{\int I(2\theta) d(2\theta)} = \frac{\int (2\theta - 2\theta_s)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (4)$$

Die Varianz kann ebenso wie der Schwerpunkt nur nach geeigneter Abschneidung der Reflexflanken berechnet werden, was gewisse Fehler implizieren kann /39/. Sie ist jedoch aufgrund ihrer Additivitätseigenschaft das Verbreiterungsmaß mit der größten Bedeutung und hat in letzter Zeit immer größere Anwendung gefunden.

3.1.2 Eliminierung des instrumentellen Einflusses

Wie eingangs erwähnt müssen bei einer exakten Linienprofilanalyse die instrumentellen Einflüsse eliminiert werden. Man geht davon aus, daß eine Störung, die durch eine geeignete Abweichungsfunktion beschrieben wird, eine Verschmierung der Intensität des ungestörten Profils in einem bestimmten Beugungswinkelbereich verursacht. Mathematisch ergibt sich das beobachtete Profil $h(x)$ als Faltung des von der Probe herrührenden Profils $f(x)$, welches als "physikalisches Profil" bezeichnet wird, mit der instrumentellen Abweichungsfunktion $g(x)$ /40/:

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int f(y) g(x-y) dy \quad (5)$$

Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zur Ermittlung der instrumentellen Funktion $g(x)$ eine ungestörte Eichprobe zu verwenden, welche unter denselben geometrischen Bedingungen vermessen wird wie die zu untersuchende (gestörte) Probe und außer der instrumen-

tellen Verbreiterung keine weiteren Verbreiterungseinflüsse enthält.

Dann sind im Eichprofil sämtliche instrumentellen Abweichungsfunktionen enthalten und man kann sie gemäß Gl. 5 zu einer einzigen effektiven instrumentellen Funktion $g(x)$ zusammenfassen. Da $h(x)$ und $g(x)$ gemessen werden, erhält man das gewünschte physikalische Linienprofil durch Auflösung des Faltungsintegrals Gl. 5 nach $f(y)$, im folgenden als "Entfaltung" bezeichnet.

Dieses Problem kann auf verschiedene Arten gelöst werden:

a) Näherungsmethoden:

Für $f(x)$ und $g(x)$ werden einfache mathematische Funktionen angenommen, welche die Form der betreffenden Linien näherungsweise beschreiben sollen.

b) Fourier-Entfaltung:

Dabei werden $h(x)$ und $g(x)$ in Fourier-Reihen entwickelt, ohne daß spezielle Aussagen über die Linienform nötig sind.

Es sei darauf hingewiesen, daß in der Literatur noch iterative Methoden Anwendung finden /41,42/. Dabei werden $f(x)$ und $g(x)$ mit Hilfe eines Iterationsprozesses solange aufeinanderfolgend gefaltet, bis eine optimale Übereinstimmung mit dem Meßprofil $h(x)$ erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch nur die Methoden a) und b) angewendet, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

3.1.2.1 Näherungsverfahren

Zur Anwendung der Methode a) ist es zunächst erforderlich, die Verbreiterung, die durch die Überlagerung der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponente verursacht wird, zu eliminieren. Zu diesem Zweck stehen im wesentlichen zwei Korrekturverfahren zur Verfügung:

a) DuMond-Rachinger-Korrektur /43,44/

Dieses Verfahren ist unabhängig vom Ausmaß der Verbreiterung und liefert direkt die Form des $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Profils, aus denen sich das beobachtete Profil zusammensetzt. Bei Verwendung von gefilterter Röntgenstrahlung kann dabei angenommen werden, daß

- sich die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Reflexe in ihrer Linienform nicht wesentlich unterscheiden,
- die $K\alpha_2$ -Komponente die halbe Maximalintensität der $K\alpha_1$ -Komponente besitzt,
- die $K\alpha_2$ -Linie um einen Betrag δ zu höheren Winkeln verschoben ist, wobei δ den theoretischen Winkelabstand zwischen $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linie bedeutet.

Das experimentelle Profil mit $K\alpha$ -Doublett-Überlagerung ist dann durch

$$h_{\alpha}(2\theta) = h_{\alpha_1}(2\theta) - \frac{1}{2} h_{\alpha_1}(2\theta - \delta) + \frac{1}{4} h_{\alpha_1}(2\theta - 2\delta) - \dots \quad (6)$$

gegeben /43/, d.h. durch Einteilung des gemessenen Reflexes in Intervalle $\Delta 2\theta = \delta$ können die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien sehr einfach auf graphischem Weg aus dem beobachteten Reflex getrennt werden.

Abb. 6 zeigt diese Trennung am Beispiel des $\langle 111 \rangle$ -Reflexes des Gold-Einkristalls von Abb. 5.

b) Annahme von einfachen Reflexprofilen /35,45/

Folgende Näherungsfunktionen für die Reflexprofile haben sich bewährt:

I) Gauß-Funktion /46/
$$y_G = y_{\max} e^{-kx^2} \quad (7)$$

II) Cauchy-Funktion /37/
$$y_C = y_{\max} (1+kx^2)^{-1} \quad (8)$$

III) "Double-square"-Funktion /47/
$$y_D = y_{\max} (1+kx^2)^{-2} \quad (9)$$

Mit dem theoretischen Winkelabstand δ von $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Reflex und der gemessenen Linienbreite B_0 , wobei noch zu unterscheiden ist, ob die Integrale Breite oder die Halbwertsbreite als Verbreiterungsmaß herangezogen wird, erhält man die gesuchte $K\alpha_1$ -Linienbreite B aus der für die jeweilige Kurvenform nach Gl. 6 berechneten Korrekturkurve:

$$\frac{B}{B_0} = f\left(\frac{\delta}{B_0}\right) \quad (10)$$

Abb. 7 gibt Korrekturkurven für Halbwertsbreiten /35/, Abb. 8 für Integrale Breiten /45/ an, die jeweils für die Linienformen I-III berechnet worden sind.

Am Beispiel des (111)-Profils des Gold-Einkristalls von Abb. 6 sollen kurz beide Trennverfahren verglichen werden. Nach Anwendung der Rachinger-Methode erhält man $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Profile, deren Form sich gut durch eine Cauchy-Funktion (II) beschreiben lassen (siehe Abb. 9). Tab. 1 faßt die Ergebnisse bezüglich der für diesen als Eichprobe verwendeten Einkristall erhaltenen Linienbreiten zusammen.

Wie daraus zu erkennen ist, liefern beide Methoden im Rahmen der Ablesegenauigkeit übereinstimmende $K\alpha_1$ -Linienbreiten, so daß die Anwendung der Methode b) völlig ausreichend ist, wenn nur Informationen über Linienbreiten benötigt werden und wenn das Linienprofil durch eine der obigen Funktionen I-III in ausreichender Näherung beschrieben werden kann.

Weitere Methoden zur Separierung der $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Überlagerung mittels Fourier-Analyse /48,49/, Beschreibung der Profile durch lineare Gleichungen und Anwendung einer "least-square-fit"-Methode /50/ oder Verfeinerung durch die Annahme eines winkelabhängigen Doublettabstandes $\delta(2\theta)$ verlangen höheren rechnerischen Aufwand, der zur Auswertung der in dieser Arbeit untersuchten Filme nicht gerechtfertigt war.

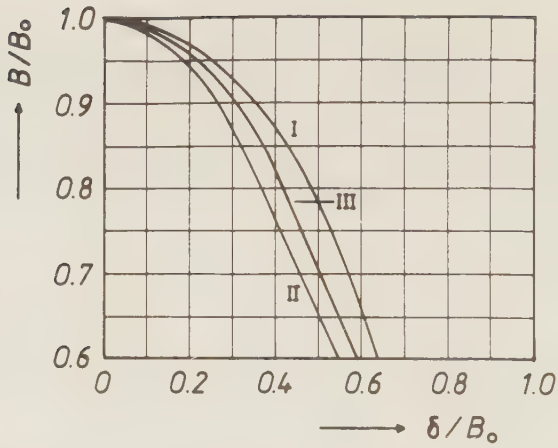


Abb. 7 Korrekturkurven für Halbwertsbreiten zur Berechnung der $K\alpha_1$ -Linienbreite B_0^{HB} aus der gemessenen Linienbreite B_0^{HB} (nach /35/)

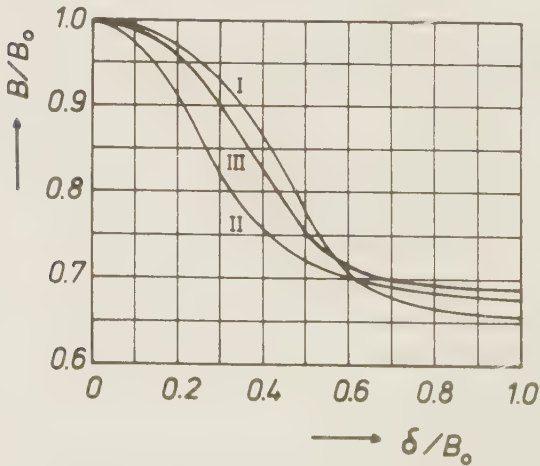


Abb. 8 $K\alpha_1$ -Korrekturkurven für Integrale Breiten (nach /45/)

- I = für Gauß-Funktion
- II = für Cauchy-Funktion
- III = für "Double-square"-Funktion

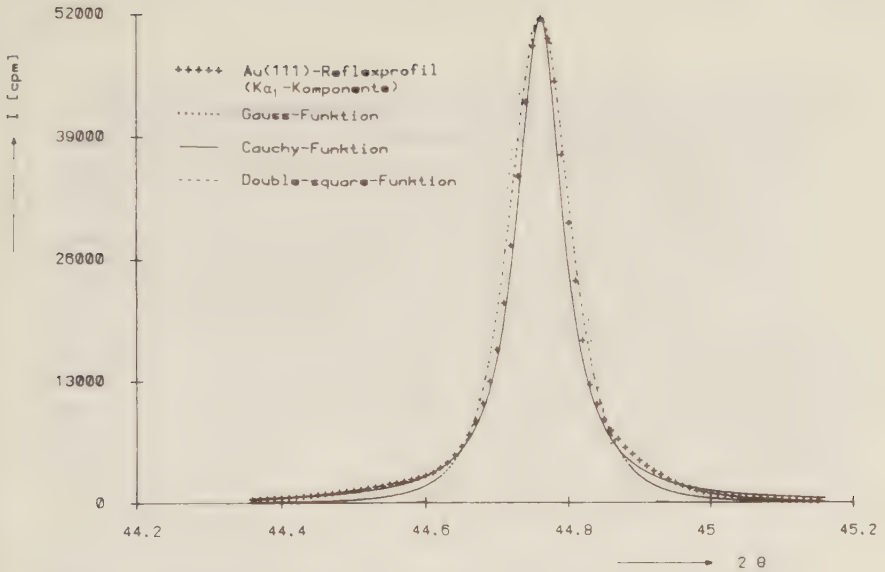


Abb. 9 Beschreibung der $K\alpha_1$ -Komponente des (111)-Reflexes des Gold-Einkristalls von Abb. 6 durch verschiedene Näherungsfunktionen

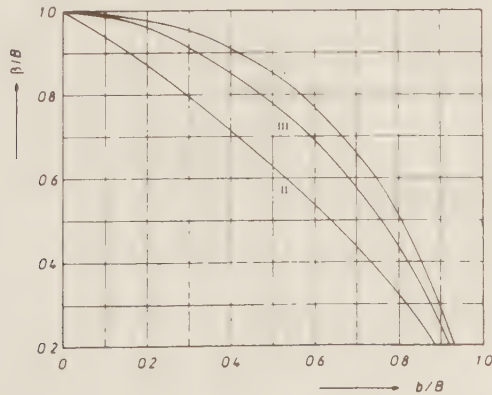


Abb. 10 Korrekturkurven zur Eliminierung des instrumentellen Einflusses (nach /54/)
 ($f(x)$: Einkristall-Funktion; I = $g(x)$: Gauß-Funktion, II = $g(x)$: Cauchy-Funktion, III = $g(x)$: "Double-square"-Funktion)

Tab. 1: Vergleich der $K\alpha$ -Doublett-Trennung mittels DuMond-Rachinger-Korrektur (Methode a) und Cauchy-Profil-Korrektur (Methode b) an Hand des (111)-Reflexprofils von Abb. 6

	B_0	Methode a) B	Methode b) ($\delta = 0,10^\circ$)		
			δ/B_0	Korrekturkurve	B
Halbwertsbreite (HB)	$0,165^\circ$	$0,087^\circ$	$0,61^\circ$	Abb. 7, Kurve II	$0,088^\circ$
Integrale Breite (IB)	$0,175^\circ$	$0,122^\circ$	$0,57^\circ$	Abb. 8, Kurve II	$0,124^\circ$

Tab. 2: Korrektur der Integralen Breite bezüglich der instrumentellen Verbreiterung mittels Korrekturkurven

f(x)	g(x)	Zitat
Gauß	Gauß	/35/, /53/
	Cauchy	/53/
	Double-square	/35/, /37/
Cauchy	Gauß	/35/, /53/
	Cauchy	/47/
	Double-square	/35/, /37/
Double-square	Gauß	
	Cauchy	/45/
	Double-square	/45/, /47/
Einkristall	Gauß	/54/
	Cauchy	/54/
	Double-square	/54/

Zur Korrektur des gemessenen Linienprofils bezüglich der weiteren instrumentellen Verbreiterungen können wiederum Näherungsmethoden angewendet werden. Diese beruhen darauf, daß zur Lösung des Faltungsintegrals (Gl. 5) definierte mathematische Verteilungsfunktionen für das physikalische Linienprofil $f(x)$ und das Eichprofil $g(x)$ eingesetzt werden. Neben den oben angegebenen Funktionen I-III (Gl. 7-9) ist hier noch die sogenannte "Einkristall-Funktion" /52/

$$\text{IV)} \quad y_E(x) = y_{\max} \frac{\sin^2 kx}{(kx)^2} \quad (11)$$

von Bedeutung, da sie die Teilchengrößenverbreiterung in Einkristallen beschreiben sollte.

Durch Einsetzen in das Faltungsintegral (Gl. 5) lassen sich dann Beziehungen zwischen den Integralen Breiten von $f(x)$ und $g(x)$ ableiten /37/. Durch Variation des Parameters k in den Gl. 7-9 und 11, der die Breite der jeweiligen Funktion festlegt, erhält man Korrekturkurven

$$\frac{\beta_{IB}}{\beta_{IB}} = f\left(\frac{b_{IB}}{\beta_{IB}}\right) \quad (12)$$

für die verschiedenen angenommenen Linienformen, aus denen die gesuchte integrale Breite β_{IB} als Funktion des Verhältnisses (b_{IB}/β_{IB}) zu ermitteln ist.

Dabei bedeuten:

- β_{IB} : integrale Breite des gemessenen $K\alpha_1$ -Profils,
- b_{IB} : integrale Breite des $K\alpha_1$ -Reflexes des Eichprofils ("instrumentelle Linienbreite"),
- β_{IB} : integrale Breite des physikalischen $K\alpha_1$ -Linienprofils ("physikalische Linienbreite").

Tab. 2 gibt einen Überblick über die in der Literatur aufgeführten Korrekturkurven für verschiedene Kombinationen der Verteilungsfunktionen I-IV (Gl. 7-9 und 11) von $f(x)$ und $g(x)$. Da die Einkristallfunktion IV (Gl. 11) zur Beschreibung von $f(x)$ für die in dieser Arbeit untersuchten Filme von besonderer Bedeutung ist, werden die entsprechenden Korrekturkurven /54/ in Abb. 10 als Beispiel gezeigt.

Entsprechende Korrekturkurven für Halbwertsbreiten lassen sich nicht auf diesem Wege ableiten. Wie jedoch mehrfach überprüft wurde, kann man für eine Abschätzung der physikalischen Linienbreite die Korrekturkurven für Integrale Breiten verwenden, wenn die experimentellen Beugungslinien hinreichend breit sind ($b/B < 0,2$).

3.1.2.2 Fourier-Entfaltung (STOKES-Methode /55/)

Zur Lösung des Faltungsintegrals (Gl. 5) werden die drei Funktionen $f(x)$, $g(x)$ und $h(x)$ als Fourier-Integral /56/ dargestellt, z.B.

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(n) e^{-2\pi i n x} dn \quad (13)$$

$F(n)$ ist die Fouriertransformierte von $f(x)$ und hat die Form

$$F(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{2\pi i n x} dx \quad (14)$$

Nach Einsetzen von Gl. 13 und analoger Ausdrücke für $g(x)$ und $h(x)$ in das Faltungsintegral (Gl. 5) folgt:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (15)$$

und mit Gl. 13:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(n)}{G(n)} e^{-2\pi i n x} dn \quad (16)$$

Das gesuchte physikalische Linienprofil kann demnach aus den Fouriertransformierten $H(n)$ und $G(n)$ der experimentell gemessenen Funktionen $h(x)$ und $g(x)$ berechnet werden, ohne spezielle Annahmen über die Linienform machen zu müssen.

Zur Analyse der Röntgenbeugungsreflexe wird der Winkelbereich $\sigma = 2\theta_2 - 2\theta_1$, innerhalb dessen die Intensität des Reflexes von der Untergrundintensität abweicht, in gleich große Intervalle $\Delta 2\theta$ eingeteilt⁺ und vom Integral (Gl. 13 und 14) zur Summation zwischen den Grenzen $-a/2$ und $+a/2$ übergegangen /57/:

$$f(x) = \frac{1}{a} \sum_n \frac{H(n)}{G(n)} e^{-2\pi i x n / a} \quad (17)$$

mit

$$H(n) = \frac{1}{a} \sum_{-a/2}^{+a/2} h(x) e^{2\pi i x n / a} \quad (18)$$

$$G(n) = \frac{1}{a} \sum_{-a/2}^{+a/2} g(x) e^{2\pi i x n / a} \quad (19)$$

und $x = (2\theta - 2\theta_0) / \Delta 2\theta$, $a = (2\theta_2 - 2\theta_1) / \Delta 2\theta$.

Zur Berechnung der Fourierkoeffizienten $H(n)$ und $G(n)$ gemäß Gl. 18 und Gl. 19 wählt man den Mittelpunkt $2\theta_0$ des Fourierbereiches so, daß dieser symmetrisch zum Schwerpunkt $2\theta_s$ des Meßprofils $h(x)$ liegt ($2\theta_2 - 2\theta_s = 2\theta_s - 2\theta_1$). Der Schwerpunkt wird dann durch $x = 0$ charakterisiert.

⁺) Für Beugungswinkel $2\theta > 120^\circ$ müßte der Bereich eigentlich in gleiche Intervalle $\Delta \sin \theta$ eingeteilt werden /27/, doch spielt dieser Fall hier praktisch keine Rolle.

Beim Vorliegen von Gitterverzerrungen muß der Schwerpunkt von Meß- und Eichprofil nicht unbedingt zusammenfallen. Eine Berücksichtigung dieser Verschiebung bei der Fourier-Analyse wird noch in Kapitel 3.1.3.2 ausführlich diskutiert. Hier sollen zunächst die Schwerpunkte von Meß- und Eichprofil aneinander angeglichen werden, wodurch die Auswertung bezüglich des physikalischen Linienprofils nicht beeinflußt wird, soweit die Winkellage des Reflexmaximums unberücksichtigt bleibt.

Da die Fourierkoeffizienten $H(n)$ und $G(n)$ komplexe Größen sind, läßt sich jede Summe in Real- und Imaginärteil auftrennen:

$$H(n) = H_r(n) + i H_i(n) \quad (20a)$$

$$G(n) = G_r(n) + i G_i(n) \quad (20b)$$

$$F(n) = F_r(n) + i F_i(n) \quad (20c)$$

Aus Gl. 15 erhält man dann mit Gl. 20a und Gl. 20b:

$$F_r(n) = \frac{H_r(n)G_r(n) + H_i(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (21)$$

und

$$F_i(n) = \frac{H_i(n)G_r(n) + H_r(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (22)$$

Damit läßt sich dann die gesuchte reelle Funktion $f(x)$ gemäß Gl. 17 durch

$$f(x) = \frac{1}{a} \left[\sum_n F_r(n) \cos(2\pi x n/a) + \sum_n F_i(n) \sin(2\pi x n/a) \right] \quad (23)$$

ausdrücken.

Die Fourier-Entfaltung wurde mit Hilfe eines BASIC-Computerprogramms an einem CBM-Personalcomputer (Modell 4032) durchgeführt. Einzelheiten des Programms können dem Anhang I entnommen werden. Das Programm berechnet gleichzeitig die Integralen Breiten nach Gl. 3, den Schwerpunkt nach Gl. 1 und die Varianz nach Gl. 4.

Als Beispiel sollen typische Ergebnisse der Fourier-Entfaltung an Hand des in Abb. 11 dargestellten (111)-Beugungsprofils des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22 (siehe Kap. 5, Tab. 19) veranschaulicht werden. Das gemessene Profil (Kreuze) wurde dabei mit dem als Eichprofil verwendeten (111)-Reflex des Gold-Einkristalls (siehe Abb. 5) entfaltet, da Gold und Silber den gleichen Gittertyp und praktisch die gleiche Gitterkonstante aufweisen.

Die erhaltenen Fourierkoeffizienten sind bis zur 30-ten Ordnung in Tab. 3a zusammengestellt. Die Spalten 2 und 3 geben die Koeffizienten $G_r(n)$ und $G_i(n)$ des Eichprofils, die Spalten 4 und 5 die entsprechenden Koeffizienten des Meßprofils $H_r(n)$ und $H_i(n)$ und die Spalten 6 und 7 die nach Gl. 21 und Gl. 22 berechneten Koeffizienten des physikalischen Profils an. Dabei sind alle Fourierkoeffizienten auf die Fläche des jeweiligen Reflexes normiert, die z.B. in Gl. 14 durch $n = 0$, d.h. dem ersten Fourierkoeffizienten der Reihenentwicklung, gegeben ist. Das mit 30 Fourierkoeffizienten gemäß Gl. 23 synthetisierte physikalische Linienprofil $f(x)$ ist in Abb. 11 als punktierte Kurve eingetragen. Wie daraus zu erkennen ist, erzeugt die Fouriertransformation unerwünschte hochfrequente Oszillationen in den Reflexflanken des physikalischen Profils. Diese Oszillationen verschwinden, wenn man nur Koeffizienten niedriger Ordnung berücksichtigt. Dies ist in Abb. 11 für $n = 16$ demonstriert (durchgezogene Kurve). Offensichtlich sind also für die Oszillationen gerade die Fourierkoeffizienten höherer Ordnung verantwortlich.

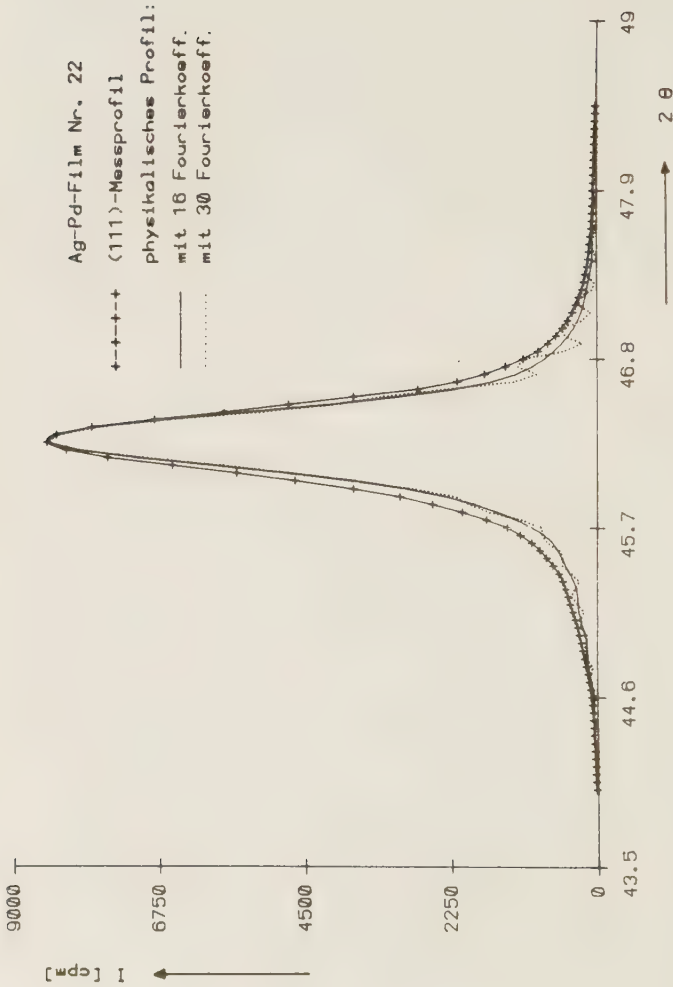


Abb. 11 (111)-Meßprofil des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22 (siehe Kap. 5, Tab. 19) und zwei mittels Fourier-Entfaltung erhaltenen physikalischen Linienprofilen (mit 16 bzw. 30 Fourierkoeffizienten aus Tab. 3a synthetisiert)

Tab. 3

a)

FOURIERKOEFFIZIENTEN FILM NR. 22

N	GR(N)	GI(N)	HR(N)	HI(N)	FR(N)	FI(N)
+ 1.0	+1.0000	+ .0000	+1.0000	+ .0000	+1.0000	+ .0000
+ 1.0	+ .9809	- .0095	+ .8868	- .0329	+ .9043	- .0247
+ 2.0	+ .9361	- .0163	+ .6932	- .0275	+ .7408	- .0164
+ 3.0	+ .8862	- .0207	+ .5362	- .0065	+ .6035	+ .0067
+ 4.0	+ .8464	- .0252	+ .4051	+ .0046	+ .4780	+ .0197
+ 5.0	+ .8052	- .0306	+ .3026	+ .0058	+ .3750	+ .0216
+ 6.0	+ .7591	- .0356	+ .2185	+ .0081	+ .2867	+ .0242
+ 7.0	+ .7109	- .0386	+ .1552	+ .0122	+ .2168	+ .0289
+ 8.0	+ .6645	- .0400	+ .1099	+ .0139	+ .1621	+ .0308
+ 9.0	+ .6193	- .0409	+ .0749	+ .0131	+ .1190	+ .0291
+10.0	+ .5741	- .0418	+ .0496	+ .0117	+ .0844	+ .0266
+11.0	+ .5299	- .0431	+ .0326	+ .0094	+ .0596	+ .0226
+12.0	+ .4879	- .0448	+ .0208	+ .0066	+ .0410	+ .0174
+13.0	+ .4474	- .0471	+ .0125	+ .0047	+ .0265	+ .0114
+14.0	+ .4078	- .0500	+ .0072	+ .0028	+ .0167	+ .0059
+15.0	+ .3695	- .0531	+ .0042	+ .0006	+ .0109	+ .0012
+16.0	+ .3331	- .0566	+ .0022	- .0013	+ .0074	- .0026
+17.0	+ .2981	- .0605	+ .0010	- .0025	+ .0051	- .0078
+18.0	+ .2647	- .0646	+ .0002	- .0026	+ .0032	- .0090
+19.0	+ .2332	- .0687	+ .0004	- .0016	+ .0017	- .0059
+20.0	+ .2036	- .0727	+ .0016	- .0004	+ .0077	+ .0007
+21.0	+ .1756	- .0766	+ .0027	+ .0004	+ .0120	+ .0077
+22.0	+ .1490	- .0802	+ .0029	+ .0009	+ .0125	+ .0131
+23.0	+ .1241	- .0835	+ .0025	+ .0013	+ .0091	+ .0171
+24.0	+ .1010	- .0865	+ .0020	+ .0015	+ .0042	+ .0141
+25.0	+ .0794	- .0892	+ .0011	+ .0016	- .0038	+ .0163
+26.0	+ .0595	- .0913	+ .0000	+ .0016	- .0126	+ .0082
+27.0	+ .0414	- .0930	- .0011	+ .0011	- .0147	- .0060
+28.0	+ .0250	- .0944	- .0022	+ .0001	- .0075	- .0215
+29.0	+ .0101	- .0954	- .0029	- .0004	+ .0019	- .0309
+30.0	- .0031	- .0962	- .0042	- .0008	+ .0100	- .0322

b)

N(max)

Δh

2.00	34.13
3.00	51.25
4.00	40.60
5.00	55.31
6.00	44.11
7.00	27.78
8.00	19.11
9.00	14.08
10.00	11.04
11.00	6.74
12.00	4.62
13.00	2.72
14.00	1.95
15.00	1.34
16.00	1.25
17.00	1.40

Hierfür werden verschiedene Gründe in der Literatur angeführt:

- Asymmetrische Position des Mittelpunktes des Reflexes /57,58/;
- Abschneiden der Profilenden durch unkorrekte Wahl des Untergrundes /59/;
- Fehler bei der $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Trennung /60/, z.B. wegen Verwendung eines konstanten Wertes für den $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Winkelabstand δ /61/;
- experimentelle Unsicherheiten in den $h(x)$ - und $g(x)$ -Werten aufgrund der Zählstatistik /55/.

Wie eine eigene Überprüfung gezeigt hat, entstehen diese hochfrequenten Oszillationen hauptsächlich durch die Sinus-Koeffizienten $F_i(n)$ in Gl. 23. Diese sind anfänglich gegenüber den Kosinus-Koeffizienten $F_r(n)$ zu vernachlässigen, bei höheren Ordnungen werden sie jedoch in der Größe vergleichbar mit den Kosinus-Koeffizienten. Ihr Einfluß nimmt also immer mehr zu, je mehr Fourierkoeffizienten zur Synthese von $f(x)$ herangezogen werden.

Da die Sinus-Koeffizienten zur Beschreibung asymmetrischer Profilanteile benötigt werden, erhält man ein physikalisch sinnvolles Linienprofil nur bis zu einer bestimmten Anzahl von Fourierkoeffizienten. Zur Auffindung eines Abbruchkriteriums wurde das $f(x)$ -Profil mit verschiedener Anzahl von Fourierkoeffizienten $F(n)$ gemäß Gl. 23 berechnet und jedesmal mit dem Eichprofil $g(x)$ gemäß dem Faltungsintegral (Gl. 5) gefaltet. Die so erhaltene Funktion $h_R(x)$ wurde mit der ursprünglichen Meßfunktion $h(x)$ verglichen, die mittlere quadratische Abweichung

$$\overline{\Delta h} = \frac{+a/2}{-a/2} \sqrt{\frac{h_R(x) - h(x)}{h(x)}}^2 / (a+1) \quad (24)$$

stellt somit ein Maß für die Eignung der verwendeten Anzahl von $F(n)$ -Koeffizienten dar.

Diese "Rückfaltung" ergab, daß $\overline{\Delta h}$ anfänglich erwartungsgemäß sehr hohe Werte annimmt, mit zunehmender Anzahl der zur Synthese von $f(x)$ berücksichtigten Fourierkoeffizienten stark abnimmt und schließlich ein Minimum durchläuft, wie aus Tab. 3b entnommen werden kann. Aufgrund dieses Ergebnisses wurden zur Synthese von $f(x)$ so viele Fourierkoeffizienten $F(n)$ berücksichtigt, daß die "Rückfaltung" ein Minimum in $\overline{\Delta h}$ mit $\overline{\Delta h} < 5\%$ erreichte. Für das Beispiel des in Abb. 11 gezeigten Profils war dies für 16 Fourierkoeffizienten der Fall.

Eine Trennung der $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Komponenten vor Durchführung der Fourier-Entfaltung erwies sich bei nahezu symmetrischen Meßprofilen als nicht erforderlich, was auch von anderen Autoren bestätigt werden konnte /62/. Da sich die $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Überlagerung auf die Meßfunktion in gleicher Weise auswirkt wie auf die Eichfunktion, eliminiert sich die Überlagerung bei der Fourier-Entfaltung automatisch /55/. Bei stark asymmetrischen Meßprofilen mit deutlich aufgelösten $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Reflexen empfiehlt sich jedoch eine vorhergehende Trennung der beiden Komponenten mittels der DuMond-Rachinger-Methode (siehe Kap. 3.1.2.1).

Die Fourier-Entfaltung mit Hilfe der STOKES-Methode liefert außerdem gleichzeitig die korrigierten Fourierkoeffizienten des gesuchten physikalischen Linienprofils $f(x)$, welche zur Bestimmung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen benötigt werden (siehe Kap. 3.1.3.2). Der Vorteil gegenüber den Näherungsmethoden liegt darin, daß ohne Annahmen über die Linienform wesentlich genauere und vielfältigere Informationen über das Linienprofil erhalten werden können.

3.1.3 Bestimmung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen

Der zweite Schritt einer Linienprofilanalyse besteht nun in der Aufgabe, die Verbreiterungseinflüsse, die von kleinen Teilchenabmessungen und Gitterverzerrungen in der Probe herühren, vom korrigierten, physikalischen Linienprofil abzutrennen. Dafür stehen wiederum verschiedene Methoden zu Verfügung, welche im folgenden erläutert werden sollen.

3.1.3.1 Linienbreitenanalyse

Die Bestimmung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen über die Linienbreite ist eine Methode, die sehr schnell und routinemäßig durchzuführen ist. Sie verlangt jedoch ebenfalls Annahmen über die Form der Verbreiterungsprofile der Teilchengrößen- und Spannungsverbreiterung und stellt daher nur ein Näherungsverfahren dar.

Die Verbreiterung β_p , die durch kleine Teilchengrößen verursacht wird, kann durch die Scherrer-Gleichung /63/

$$\beta_p = \frac{K \lambda}{\overline{D}_{hkl} \cos \theta} \quad (25)$$

beschrieben werden.

Dabei ist

- λ die $K\alpha_1$ -Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,
- $\overline{D}_{hkl}$ die mittlere Kristallitgröße senkrecht zu den reflektierenden (hkl)-Netzebenen,
- θ der Beugungswinkel und
- K der "Form-Faktor" (Scherrer-Konstante).

Der Faktor K hängt dabei von der Reflexindizierung (hkl), der Kristallstruktur und der Teilchenform ab /64/.

Für Filme mit Netzebenen parallel zur Oberfläche gilt:

$K = 0,89$ für Halbwertsbreiten /65/,

$K = 1,00$ für Integrale Breiten /66/.

Sind Gitterverzerrungen allein die Ursache einer Linienverbreiterung, so läßt sich die Linienbreite β_S in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ durch /34/

$$\beta_S = 2 \overline{\epsilon_{hkl}} \tan \theta \quad (26)$$

beschreiben, wobei $\overline{\epsilon_{hkl}} = (\Delta a_{hkl} / a_{hkl})$ die mittlere Gitterverzerrung senkrecht zu den reflektierenden (hkl)-Netzebenen, die durch nicht-einheitliche Gitterspannungen /8/ hervorgerufen wird, und a_{hkl} die Gitterkonstante der (hkl)-orientierten Kristallite bedeutet.

Sind beide Verbreiterungseinflüsse vorhanden, so läßt sich das physikalische Profil $f(x)$ wiederum als Faltung des Teilchengrößenprofils $I_P(x)$ mit dem Spannungsprofil $I_S(x)$ beschreiben (vgl. Gl. 5):

$$f(x) = \int I_P(y) I_S(x-y) dy \quad (27)$$

Eine Lösung des Problems kann nun analog zu Kapitel 3.1.2.1 dadurch erfolgen, daß $I_P(x)$ und $I_S(x)$ durch einfache Verteilungsfunktionen beschrieben werden:

A) Beide Profile lassen sich durch Cauchy - Verteilungsfunktionen (Gl. 8) annähern. Dann ergibt sich aus Gl. 27 sowohl für die Halbwertsbreiten als auch für die Integralen Breiten /63/:

$$\beta = \beta_P + \beta_S \quad (28)$$

Mit Gl. 25 und Gl. 26 erhält man beim Bragg'schen Beugungs-

winkel θ_0 :

$$\beta = \frac{K \lambda}{\overline{D_{hkl}} \cos \theta_0} + 2 \overline{\epsilon_{hkl}} \tan \theta_0 \quad (29a)$$

bzw. umgeformt

$$\beta \cos \theta_0 = \frac{K \lambda}{\overline{D_{hkl}}} + 2 \overline{\epsilon_{hkl}} \sin \theta_0 \quad (29b)$$

Durch eine Auftragung von $(\beta \cos \theta_0)$ vs. $\sin \theta_0$ für verschiedene Beugungsordnungen derselben reflektierenden Netzebenen erhält man eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt $\overline{D_{hkl}}$ und aus der Steigung $\overline{\epsilon_{hkl}}$ zu bestimmen ist.

B) Beide Profile lassen sich durch G a u β - Verteilungen (Gl. 7) beschreiben. Für die Integralen Breiten als auch für die Halbwertsbreiten folgt damit aus Gl. 27 /46/

$$\beta^2 = \beta_P^2 + \beta_S^2 \quad (30)$$

Man erhält dann mit Gl. 25 und Gl. 26:

$$\beta^2 = \left(\frac{K \lambda}{\overline{D_{hkl}} \cos \theta_0} \right)^2 + (2 \overline{\epsilon_{hkl}} \tan \theta_0)^2, \quad (31)$$

so daß die gesuchten Größen $\overline{D_{hkl}}$ und $\overline{\epsilon_{hkl}}$ durch eine Auftragung von $(\beta \cos \theta_0)^2$ vs. $\sin^2 \theta_0$ ermittelt werden können.

C) Die Teilchengrößenverbreiterung verursacht eine C a u c h y - Linienform, die Spannungsverbreiterung ein G a u β - Linienprofil. Für die Integralen Breiten gilt dann näherungsweise die parabolische Beziehung /67/:

$$\frac{\beta_P}{\beta} = 1 - \left(\frac{\beta_S}{\beta}\right)^2 \quad (32)$$

Daraus folgt mit Gl. 25 und Gl. 26 /35/:

$$\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta_0} = \frac{\lambda}{D_{hkl}} \left(\frac{\beta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 4 \overline{\epsilon_{hkl}}^2 \quad (33)$$

Wird $(\beta^2/\tan^2 \theta_0)$ gegen $(\beta/\tan \theta_0 \sin \theta_0)$ für Reflexe verschiedener Beugungsordnungen aufgetragen, so liefert hier die Steigung der Geraden die mittlere Kristallitgröße $\overline{D_{hkl}}$ und der Ordinatenabschnitt die mittlere Gitterverzerrung $\overline{\epsilon_{hkl}}$.

Theoretische Betrachtungen /27,57/ und experimentelle Ergebnisse /68,69/ zeigen, daß die Spannungsverbreiterung besser durch eine Gauß-Verteilung zu beschreiben ist, während die Kristallitgrößenverbreiterung mehr durch eine Cauchy-Funktion angenähert werden sollte. Die letztere Annahme gilt jedoch nur, wenn die Kristallite der Probe sehr unterschiedliche Größen aufweisen. Für die in dieser Arbeit auch untersuchten epitaktischen Filme wurden meist Linienprofile gemessen, die durch die Einkristall-Funktion (Gl. 11) beschrieben werden können. In diesen Fällen stellt eine Gauß-Funktion die beste Näherung für das Kristallitgrößenprofil dar.

Bei polykristallinen Filmen können bestimmte Arten von Stapelfehlern /70,71/, nicht-einheitliche Form /66/ oder Größe /72/ der verschieden orientierten Kristallite, unterschiedliche Verbreiterungen der verschieden indizierten Beugungsreflexe zur Folge haben, die sich in charakteristischen Abweichungen von der Geraden (Gl. 29b, Gl. 31 oder Gl. 33) äußern /73/. Die Möglichkeit, daraus Rückschlüsse auf die Art der vorliegenden Gitterstörung zu ziehen, kam in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht in Betracht, da die Filme zu dünn waren, um eine ausreichende Intensität der Beugungsreflexe für die

von (111) abweichenden Orientierungen zu erhalten.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf eine von SCHOENING /74/ entwickelte graphische Methode hingewiesen. Sie ist zur Bestimmung von Teilchengrößen geeignet /75/, liefert jedoch zu hohe Spannungswerte, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde /76/. Auf eine Anwendung dieser Methode soll deshalb in dieser Arbeit verzichtet werden.

3.1.3.2 Warren-Averbach-Analyse

Bei dem von WARREN und AVERBACH entwickelten Verfahren /77,78/ zur Bestimmung von Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen wird im Gegensatz zur Linienbreitenanalyse die gesamte Intensitätsverteilung einer Röntgenbeugungslinie zur Auswertung herangezogen. Dadurch werden zumindest im Prinzip alle darin enthaltenen Informationen ausgenutzt, so daß es möglich ist, zusätzliche Informationen über die Mikrostruktur der Probe, wie Stapelfehlerdichten, Teilchengrößenverteilungen usw. zu erhalten.

a) Theorie

Das Warren-Averbach-Verfahren geht von einem Modell aus, in dem die Probe aus kohärent streuenden Bereichen besteht, die gegenseitig willkürlich orientiert sind. Jeder streuende Bereich wirkt daher wie ein einzelner kleiner Kristall, wobei die räumliche Abgrenzung dieser Bereiche eine echte Korngrenze, eine Kleinwinkelkorngrenze oder eine ausgedehnte Stapelfehlerfläche sein kann /27,79/.

Jeder einzelne Bereich wird aus Säulen von Elementarzellen aufgebaut, die senkrecht auf den reflektierenden Netzebenen (hkl) stehen. Die mittlere Säulenlänge kann als mittlere Kristallitgröße interpretiert werden. Die Gitterverzerrungen

innerhalb der kohärent streuenden Bereiche können durch Verrückungen der Elementarzellen einer Säule aus ihren Normalpositionen ausgedrückt werden, wobei nur die Verrückungskomponente senkrecht zur Reflektionsebene (hkl) beachtet werden muß. Im Rahmen dieses Modells haben WARREN und AVERBACH gezeigt, daß die Informationen über die Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen in den Fourierkoeffizienten $F(L)$ enthalten sind, wenn die von der Probe abgebeugte Intensität $I(s)$ als Fourier-Integral

$$I(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(L) e^{-2\pi i L(s-s_0)} dL \quad (34)$$

dargestellt wird.

Dabei bedeuten:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Variable im reziproken Gitterraum,}$$

$$\theta = \text{Beugungswinkel}$$

$$s_0 = \frac{2 \sin \theta_0}{\lambda} \quad \text{Wert von } s \text{ beim Bragg'schen Beugungswinkel } \theta_0$$

$$L = \frac{n \lambda}{\cos \theta_0 (2\theta_2 - 2\theta_1)}$$

L ist eine charakteristische Länge /57/, die die Ordnung der Fourierkoeffizienten mit dem Winkelbereich des Meßprofils $2\theta_2 - 2\theta_1$ verknüpft.

Durch Vergleich mit Gl. 13 und Gl. 16 erkennt man, daß die Fourier-Entfaltung nach STOKES (siehe Kap. 3.1.2.2) direkt die gesuchten Fourier-Koeffizienten $F(L)$ in Gl. 34 liefert.

Bei einer symmetrischen Verteilungsfunktion der Gitterverzerrungen, wo positive und negative Verschiebungen zwischen den Zellen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, werden die imaginären Fourierkoeffizienten $F_i(L)$ vernachlässigbar klein. Die Kosinus-Koeffizienten $F_r(L)$ lassen sich als Produkt eines Teilchengrößenkoeffizienten $F_r^P(L)$ und eines Spannungskoeffizienten $F_r^E(L, l_0)$ darstellen:

$$F_r(L) = F_r^P(L) \cdot F_r^E(L, l_0) \quad (35)$$

wobei für ersteren gilt:

$$F_r^P(L) = 1 - \frac{L}{D_e(hkl)} \quad (36)$$

$\overline{D_e(hkl)}$ ist dabei die mittlere effektive Teilchengröße senkrecht zu den reflektierenden (hkl)-Netzebenen.

Der Spannungskoeffizient $F_r^E(L, l_0)$ ist im Gegensatz zum Teilchengrößenkoeffizienten abhängig von der Beugungsordnung l_0 :

$$F_r^E(L, l_0) = e^{-2\pi^2 \overline{\epsilon_L^2} L^2 s_0^2 / l_0^2} \quad (37)$$

mit $\epsilon_L = \Delta L/L$ = Spannungskomponente senkrecht zu den reflektierenden (hkl)-Netzebenen längs einer Säule, gemittelt über die Länge L der Säule

Wegen dieser Abhängigkeit von der Beugungsordnung ist es möglich, die beiden Faktoren in Gl. 35 durch Bestimmung der Fourierkoeffizienten $F_r(L)$ von mindestens zwei Beugungsordnungen von Reflektionen an derselben Netzebenenschar zu trennen. Ohne Beschränkung für L und ϵ_L gilt Gl. 37 allerdings nur, wenn die Häufigkeitsverteilung der Gitterverzerrungen innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches durch eine Gauß'sche Verteilungsfunktion beschrieben werden kann /27,68/, ansonsten nur für kleine Werte von L und ϵ_L .

Durch Logarithmieren von Gl. 35 und Gl. 37 folgt:

$$\ln F_r(L) = \ln F_r^P(L) - 2\pi^2 \overline{\epsilon_L^2} L^2 s_0^2 / l_0^2 \quad (38)$$

Für kubische Kristallsysteme ist $s_0/l_0 = a/h_0$, wobei a die

Gitterkonstante und $h_o = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ bedeutet, so daß Gl. 38 in der Form

$$\ln F_r(L, h_o) = \ln F_r^P(L) - \frac{2\pi^2 \overline{\epsilon_L^2}}{a^2} h_o^2 \quad (39)$$

ausgedrückt werden kann.

Sind mehrere Beugungsordnungen l_o eines Reflexes mit den Miller'schen Indices $(l_o h_l, l_o k_l, l_o l_l)$ experimentell bestimmbar, wobei (h_l, k_l, l_l) die Miller'schen Indices des Reflexes 1. Ordnung bedeuten, so ergibt eine Auftragung von $\ln F_r(L)$ vs. h_o^2 gemäß Gl. 39 eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden erhält man die mittlere quadratische Spannung $\overline{\epsilon_L^2}$, während die Extrapolation zu $h_o^2 = 0$ den Teilchengrößenkoeffizienten $F_r^P(L)$ liefert. Die so erhaltenen Werte von $F_r^P(L)$ werden dann gegen L aufgetragen. Da aus Gl. 36 durch Differenzieren nach L

$$- \left(\frac{dF_r^P(L)}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = \frac{1}{D_e(hkl)} \quad (40)$$

resultiert, ergibt die negative Steigung der Auftragung $F_r^P(L)$ vs. L den Kehrwert der mittleren effektiven Teilchengröße $\overline{D_e(hkl)}$. Oft sind diese Kurven jedoch nur im Anfangsbereich linear, später nimmt dann die Steigung ab. Derartige Abweichungen sollten nach der Theorie anzeigen, daß die Kristallite nicht durch eine einzige Kristallitgröße $D_e(hkl)$, sondern durch eine Kristallitgrößenverteilung beschrieben werden müssen /80/.

Eine von Gl. 39 abweichende Auswertung haben DELHEZ und MITTEMEIJER /81/ vorgeschlagen. Eine experimentelle Überprüfung im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergab jedoch

keine Verbesserung gegenüber dem ursprünglichen Auswertverfahren von WARREN und AVERBACH.

Bei Anwendung von Gl. 39 hängen die Steigungen der Geraden und damit die daraus bestimmten ϵ_L -Werte davon ab, welcher Winkel als Mittelpunkt des Fourierbereiches für das Meßprofil $h(x)$ und das Eichprofil $g(x)$ bei der Korrektur nach STOKES (Kap. 3.1.2.2) gewählt wird. Liegt der Schwerpunkt des Meßprofils nicht beim gleichen 2θ -Wert wie der Schwerpunkt des Eichprofils, wie dies bei dünnen Filmen aufgrund von einheitlichen Dehnungen und Stauchungen des Gitters fast immer der Fall ist, so gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten:

1. Für Meßprofil und Eichprofil wird der gleiche Wert $2\theta_0$ als Mittelpunkt des symmetrischen Integrationsbereiches gewählt.
2. Für Meßprofil und Eichprofil werden getrennte Mittelpunkte, die im Schwerpunkt des jeweiligen Peaks liegen, gewählt.

Wird nach Punkt 1) verfahren, so erhält man höhere ϵ_L -Werte. Diese Diskrepanz erklärt sich dadurch, daß bei einer Auswertung nach Punkt 1), wo der Mittelpunkt $2\theta_0$ nicht im Schwerpunkt des Meßprofils liegt, die einheitlichen Gitterverzerrungen, welche die Linienverschiebung relativ zur Eichprobe verursachen, als Anteil einer asymmetrischen Spannung in den berechneten ϵ_L -Werten enthalten sind /80/. Nach Punkt 2) wird eine Linienverschiebung des Meßpeaks gegenüber dem Eichpeak nicht berücksichtigt und man erhält bei der Warren-Averbach-Analyse nur die mittlere Spannung relativ zur jeweiligen neuen Gitterkonstanten der untersuchten Probe.

In der vorliegenden Arbeit wurde generell nach Punkt 2) verfahren.

b) Interpretation der erhaltenen Teilchengrößen und Gitterverzerrungen

Die aus der negativen Anfangssteigung der Auftragung $F_r^P(L)$ vs. L gemäß Gl. 40 erhaltene effektive Teilchengröße $\overline{D}_e(hkl)$ setzt sich zusammen aus der wahren Teilchengröße $\overline{D}$ und einer fiktiven Teilchengröße $\overline{D}^F(hkl)$, die von Stapelfehlern in den (hkl) -Netzebenen herrührt /82/:

$$\frac{1}{\overline{D}_e(hkl)} = \frac{1}{\overline{D}} + \frac{1}{\overline{D}^F(hkl)} \quad (41)$$

Wirken die Stapelfehler innerhalb der Kristallite als flächenhafte Störungen der Gitterperiodizität, so entspricht der experimentell gefundene $\overline{D}_e(hkl)$ -Wert etwa dem mittleren Abstand zwischen den Stapelfehlerebenen /27,83/ und nicht der wahren Kristallitgröße $\overline{D}$. Über die Bestimmung von Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten wird in Kap. 3.1.3.4 näheres ausgeführt.

Bei polykristallinen Filmen ist zu beachten, daß die Reflexe unterschiedlicher Indizierung von verschiedenen Kristalliten herrühren, deren reflektierende Netzebenen parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet sind. Man erhält dann verschiedene Teilchengrößen für die verschiedenen kristallographischen hkl -Richtungen.

Bei der Bestimmung der Teilchengröße $\overline{D}_e(hkl)$ nach Gl. 40 tritt in praktischen Fällen oft die Schwierigkeit auf, daß die $F_r^P(L)$ -Werte für $L > 0$ oberhalb der Geraden liegen. Diese Erscheinung, die in der Literatur als "Hook-Effekt" bezeichnet wird /27,77/, äußert sich in einer anfänglichen konkaven Krümmung der F_r^P vs. L -Kurve und kann nicht auf eine Teilchengrößenverteilung zurückgeführt werden, da diese eine konvexe Krümmung bewirken sollte /27/. Für das Auftreten des

"Hook-Effektes" gibt es in der Literatur im wesentlichen drei Erklärungen:

1. Ungenaue Trennung der Linienausläufer vom Untergrund

Aufgrund der Unsicherheiten in der Festlegung des Rauschuntergrundes können Meßfehler in den Linienprofilen durch Abschneiden der Linienausläufer impliziert werden. Wie zahlreiche Abhandlungen dieses Problems /84-87/ zeigen, werden vor allem die ersten Fourierkoeffizienten durch die Wahl eines zu hohen Untergrund-Niveaus beeinflusst, was zu einer Abweichung von der durch Gl. 36 definierten Geraden in diesem Bereich führt.

2. Näherungscharakter des Auswertverfahrens

Für kleine Werte von L , d.h. kleine Dimensionen im Kristall, kann die Spannungsverteilung stark von der in Gl. 37 angenommenen Gauß-Verteilung abweichen /88/, wodurch die Steigungen der nach Gl. 39 erhaltenen Geraden für kleine L -Werte und damit auch die Teilchengrößenkoeffizienten F_r^P modifiziert werden.

3. Versetzungen in der Probe

Nach WILKENS /83,89,90/ können zusätzlich zu einem experimentell bedingten "Hook-Effekt" ähnliche Abweichungen auftreten, wenn die Probe statistisch verteilte Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthält.

Zur Eliminierung des "Hook-Effektes" wertet man nur die Steigung des linearen Teils, der sich an den "Höcker" anschließt, aus /80/.

Die aus der Steigung der Auftragung $\ln F_r(L)$ vs. h_o^2 für jeden L -Wert erhaltene mittlere quadratische Spannung $\overline{\epsilon_L^2}$ ist die Spannungskomponente senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen, gemittelt über die Länge L und über alle Probenbereiche /57/. Erweist sich $\overline{\epsilon_L^2}$ als abhängig von L , so liegen nicht-einheitliche lokale Verzerrungen des Gitters

vor, was durch eine Auftragung von $\overline{\epsilon_L^2}$ vs. L ersichtlich wird /77/. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die ϵ_L -Werte für kleine Längen L eventuell mit starken Fehlern behaftet sein können /91/.

3.1.3.3 Varianz-Methode

Die Varianz, die als Maß für die Verbreiterung eines Reflexprofils durch Gl. 4 definiert ist, besitzt die vorteilhafte Eigenschaft, daß sämtliche Verbreiterungseinflüsse ohne spezielle Annahmen über die Linienformen auf einfache Weise rechnerisch berücksichtigt werden können.

Wie WILSON /28/ durch Anwendung des Faltungsintegrals (Gl. 5) gezeigt hat, setzt sich die Varianz $W_H(2\theta)$ des Meßprofils $h(x)$ additiv aus der Varianz $W_F(2\theta)$ des physikalischen Profils $f(x)$ und der Varianz $W_G(2\theta)$ des Eichprofils $g(x)$ zusammen, d.h. es gilt:

$$W_H(2\theta) = W_F(2\theta) + W_G(2\theta) \quad (42)$$

Die Korrektur bezüglich der instrumentellen Verbreiterung ist demnach auf einfache Weise durch Subtraktion möglich, ohne daß eine Entfaltung wie bei der Fourier-Methode notwendig ist.

Wird die Verbreiterung des physikalischen Profils $f(x)$ sowohl durch kleine Kristallite als auch durch Gitterverzerrungen bewirkt, so gilt für die Varianz $W_F(2\theta)$ analog /92/

$$W_F(2\theta) = W^P(2\theta) + W^S(2\theta) \quad (43)$$

Dabei bedeuten $W^P(2\theta)$ die Teilchengrößen-Varianz und $W^S(2\theta)$ die Varianz des Linienprofils, die den Gitterverzerrungen zuzuschreiben ist.

Die Teilchengrößen-Varianz $W^P(2\theta)$ ist gegeben durch /92/

$$W^P(2\theta) = \frac{K_w \lambda \sigma}{2\pi^2 p \cos \theta_0} - \frac{T_a \lambda^2}{4\pi^2 p^2 \cos \theta_0} \quad (44)$$

wobei

K_w = Form-Faktor, abhängig von Teilchenform und Reflexindizierung,

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,

$\sigma = 2\theta_2 - 2\theta_1$ = zum Schwerpunkt $2\theta_s$ symmetrischer Winkelbereich, über den die Intensität gemessen wird,

p = dritte Wurzel des Teilchenvolumens,

θ_0 = Bragg'scher Beugungswinkel,

T_a = "Taper-Parameter" /92/.

Aus Gl. 44 ist ersichtlich, daß die Teilchengrößen-Varianz von der Form der Teilchen abhängt. Die K_w -Werte liegen bei kubischen Systemen im allgemeinen zwischen 1,0 und 2,0 /28, 35,93/, z.B. gilt für die Reflektion an den (111)-Netzebenen /35/:

$K_w(111) = 1,73$ für würfelförmige Teilchen,

$K_w(111) = 1,21$ für kugelförmige Teilchen.

Die Gitterspannungs-Varianz $W^S(2\theta)$ ergibt sich zu /94/

$$W^S(2\theta) = 4 \tan^2 \theta_0 \overline{\epsilon^2} \quad (45)$$

mit $\overline{\epsilon^2}$ = mittlere quadratische Gitterspannung (senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen).

Wegen der Additivität von $W^P(2\theta)$ und $W^S(2\theta)$ folgt aus Gl. 44, Gl. 45 und Gl. 43 durch Umformung:

$$\frac{W_F(2\theta) \cos\theta_o}{\lambda \sigma} = \frac{1}{2\pi^2 \overline{D}_e^W} + \frac{\overline{\epsilon^2}}{\epsilon^2} \frac{4 \sin\theta_o \tan\theta_o}{\lambda \sigma} \quad (46)$$

Dabei wird der zweite Term in Gl. 44 im allgemeinen weggelassen, da sein Wert in allen praktischen Fällen gegenüber dem ersten Term vernachlässigt werden kann /28/. Die effektive Teilchengröße $\overline{D}_e^W$ ist durch das Verhältnis p/K_w gegeben.

Mit Hilfe von Gl. 46 können die Größen $\overline{D}_e^W$ und $\overline{\epsilon^2}$ bei Verwendung von mindestens zwei Ordnungen von Reflexionen derselben Netzebenenschar durch eine Auftragung von $(W_F(2\theta) \cos\theta_o / \lambda \sigma)$ gegen $(4 \sin\theta_o \tan\theta_o / \lambda \sigma)$ aus dem Ordinatenabschnitt bzw. der Steigung der resultierenden Geraden bestimmt werden.

Die praktische Anwendung der Varianz in der Linienprofilanalyse wird oft dadurch erschwert, daß der Wert von $W(2\theta)$ stark abhängig ist von der experimentellen Festlegung der Peakflanken und damit von der Wahl des Untergrundniveaus /39,95/. Dies gilt insbesondere, wenn Oszillationen in den Reflexflanken auftreten. Der Meßbereich wird in praxi so groß gewählt, daß dieser bei einer Auftragung von $W(2\theta)$ vs. σ im Bereich einer konstanten Steigung liegt /96/. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn der Winkelbereich größer ist als der zehnfache Winkelabstand zwischen $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linie /39/. Bei den dünnen Filmen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, war diese Bedingung immer bei weitem erfüllt. Die Berechnung der Varianzen erfolgte gemäß Gl. 4 im Rahmen des zur Fourier-Analyse verwendeten Computer-Programms (siehe Anhang I).

Die Varianz-Analyse läuft zusammenfassend über folgende Schritte ab:

1. Von Meßprofil $h(x)$ und Eichprofil $g(x)$ wird jeweils die Varianz W_H und W_G gemäß Gl. 4 berechnet. Über die Additi-

vitätsbeziehung (Gl. 42) erhält man dann auf einfache Weise die Varianz W_F des physikalischen Linienprofils. Die Berechnung von W_F kann auch direkt aus dem nach der STOKES-Methode (Kap. 3.1.2.2) entfalteten Linienprofil erfolgen.

2. W_F wird auf diese Weise von mindestens zwei Reflexen derselben Netzebenenschar, z.B. (111)- und (222)-Reflex, bestimmt.
3. Eine Auftragung gemäß Gl. 46 liefert die mittlere effektive Teilchengröße $\overline{D}_e^W$ und die mittlere Gitterspannung ϵ .

3.1.3.4 Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten

In metallischen Aufdampffilmen treten meist Störungen der Gitterperiodizität während des Wachstums auf. Bei kubisch flächenzentrierten Metallen beobachtet man Abweichungen von der normalen Stapelsequenz ABCABC... der (111)-Ebenen, welche in Abb. 12 dargestellt sind. Dabei unterscheidet man Deformationsstapelfehler (Sequenz b und c in Abb. 12) und Wachstums- oder Zwillingsstapelfehler (Sequenz d in Abb. 12).

Alle Stapelfehler verursachen prinzipiell eine Verbreiterung der Beugungslinien, da die Größe der kohärent beugenden Bereiche reduziert wird. Innere Deformationsstapelfehler bewirken eine symmetrische Linienverbreiterung /97/, während äußere Deformationsstapelfehler und Zwillingsstapelfehler eine asymmetrische Verbreiterung verursachen /98/. Zusätzlich zur Reflexverbreiterung rufen Deformationsstapelfehler noch für jeden (hkl)-Reflex charakteristische Linienverschiebungen hervor /99/.

Um den Einfluß der Stapelfehler auf die Linienverbreiterung von dem durch kleine Kristallitgrößen und nicht-einheitlichen Gitterverzerrungen verursachten Verbreiterungseffekt

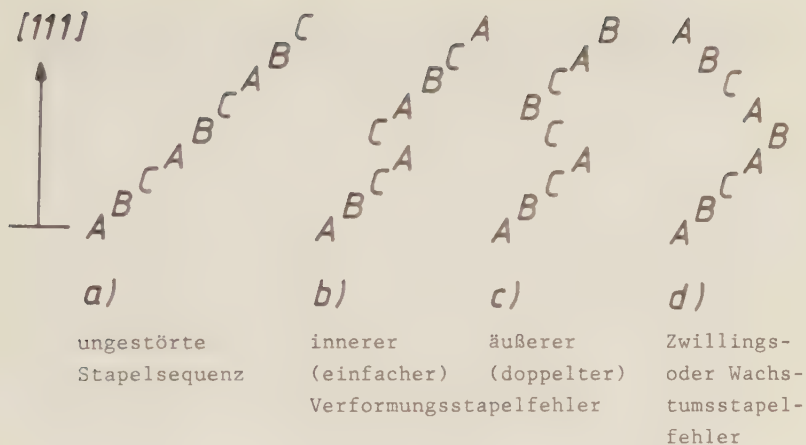


Abb. 12 Stapelfehler in (111)-Ebenen von kubisch flächenzentrierten Kristallen

Tab. 4 Werte der orientierungsabhängigen Konstanten für Stapelfehler in (111)-Ebenen von kubisch flächenzentrierten Kristallen (nach /57/)

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
V_{hkl}	0,43	1,0	0,71	0,45	0,43	1,0
X_{hkl}	+0,75	-1,0	+0,25	0	-0,75	+1,0

zu trennen, geht man von Gl. 41 aus unter der Berücksichtigung, daß

$$\frac{1}{D^F(hkl)} = \frac{k \alpha + \beta}{a_o} V_{hkl} \quad (47)$$

gilt /79/.

Dabei bedeuten: k = eine charakteristische Konstante
(z.B. 1,5 für Fourier-Methoden /27/)
 α, β = Wahrscheinlichkeit, daß zwischen benachbarten (111)-Ebenen ein Verformungs- bzw. Zwillingsstapelfehler auftritt
 a_o = Gitterkonstante
 V_{hkl} = von Gittertyp und Orientierung abhängiger Parameter (siehe Tab. 4)

Einsetzen in Gl. 41 liefert

$$\frac{1}{D_e(hkl)} = \frac{1}{\bar{D}} + \frac{V_{hkl}}{a_o} (k \alpha + \beta) \quad (48)$$

Sind die $\bar{D}_e(hkl)$ -Werte von wenigstens zwei verschiedenen kristallographischen Richtungen (z.B. [111] und [100] in kubisch flächenzentrierten Kristallen) bekannt, so können die wahre Teilchengröße $\bar{D}$ und die sogenannte "zusammengesetzte Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit" ($k\alpha + \beta$) ermittelt werden. Es muß jedoch betont werden, daß die Annahme einer von der kristallographischen Orientierung unabhängigen Teilchengröße $\bar{D}$ bei Aufdampffilmen im allgemeinen nicht zulässig ist /72,100,101/. Wie bereits früher erwähnt, stammen hier die verschieden indizierten Reflexe von Kristalliten unterschiedlicher Orientierung.

Eine separate Berechnung der Zwillingsstapelfehler-Wahrscheinlichkeit β kann aber dennoch erfolgen, wenn man

berücksichtigt, daß die Differenz zwischen der Position des Peak-Maximums $2\theta_o$ und des Schwerpunktes $2\theta_s$ einer Beugungslinie ein Maß für die Asymmetrie eines Reflexes darstellt /102/:

$$(2\theta_s - 2\theta_o)_{hkl} = (14,6 X_{hkl} \tan \theta_o^{hkl}) \cdot \beta \quad (49)$$

X_{hkl} steht dabei für eine orientierungsabhängige Konstante, die für kubisch flächenzentrierte Kristalle in Tab. 4 angegeben ist. In Gl. 49 wurde der asymmetrische Einfluß der äußeren Verformungsstapelfehler vernachlässigt, da dieser in Aufdampffilmen gegenüber den Zwillingsfehlern im allgemeinen klein ist /103,104/. Bei der Anwendung von Gl. 49 ist zu beachten, daß jegliche Asymmetrie durch die Überlagerung von $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponente oder durch instrumentelle Effekte vorher eliminiert werden muß. Die Bestimmung von β darf daher nur aus dem nach der STOKES-Methode (siehe Kap. 3.1.2.2) entfalteten Linienprofil erfolgen.

Die in Tab. 4 angegebenen numerischen Werte der Konstanten V_{hkl} und X_{hkl} wurden unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Stapelfehler in den (111)-Ebenen abgeleitet /79,102/. Sie stellen daher bei Filmen sicherlich nur Näherungswerte dar /104/.

3.1.4 Rauigkeitsanalyse von dünnen Filmen

Die katalytische Wirksamkeit /105/ sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften /106-109/ von dünnen Filmen wird in hohem Maße von der Oberflächenrauigkeit bestimmt. Informationen hierüber erhält man z.B. mit dem Elektronenmikroskop /110/, Röntgenkleinwinkelstreuung /111,112/, der Interferometer-Technik /113,114/, dem Profilometer /115,116/, dem Mikrodensitometer /117/ und in neuester Zeit auch mit der Tunnel-Mikroskopie /118,119/. Weniger bekannt ist, daß auch die in normaler Bragg'scher Reflektionsstellung arbeitende Röntgenbeugung Informationen über die Oberflächenrauigkeit von Filmen liefert /120,121/. Grundlage dieser Methode ist die Tatsache, daß die Beugungsreflexe dünner Filme mit einheitlicher Schichtdicke charakteristische Interferenzmaxima auf jeder Seite des Bragg'schen Hauptmaximums aufweisen /122/.

Die abgebeugte Intensität eines ideal glatten, ungestörten Films mit N parallelen Gitterebenen ist durch die bereits in Kap. 3.1.2.1 erwähnte "Einkristall-Funktion"

$$I_N(\psi) = N^2 \cdot u^2 \cdot (\psi^{-1} \cdot \sin \psi)^2 \quad (50)$$

mit $\psi = N \cdot b \cdot q \cdot \Delta \theta$

und $q = 2\pi \cdot \lambda^{-1} \cdot \cos \theta_0$

gegeben /34/. Dabei ist b der Abstand zwischen den Netzebenen, u ihre Streuamplitude, λ die Röntgenwellenlänge und $\Delta \theta$ der Winkelabstand vom Bragg'schen Beugungswinkel θ_0 .

Da die Intensitätsfunktion Gl. 50 Nullstellen bei $\psi = \pi$ besitzt (siehe Abb. 13), kann aus dem Winkelabstand $(2\Delta \theta)_\pi$ zwischen zwei aufeinanderfolgender Minima die Schichtdicke d des Films über

$$d = N \cdot b = \frac{\lambda}{(2\Delta \theta)_\pi \cos \theta_0} \quad (51)$$

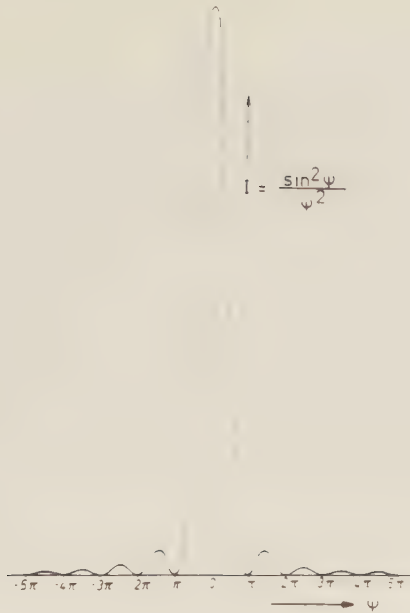


Abb. 13 Graphische Darstellung der "Einkristall-Funktion" gemäß Gl. 50

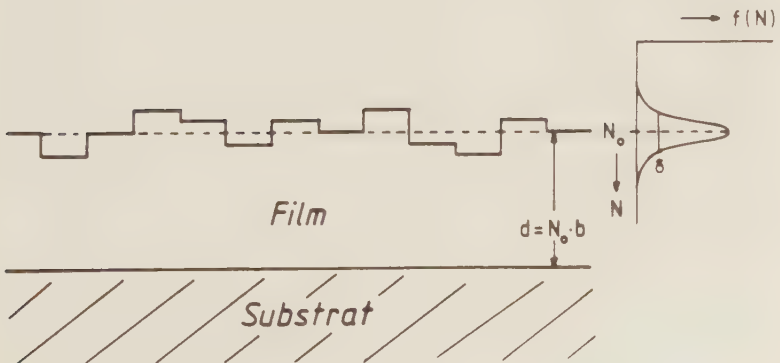


Abb. 14 Modell der Oberflächenrauigkeit eines Films

berechnet werden /123/.

In praktischen Fällen wird ein Film jedoch aus Kristalliten mit verschiedenen Abmessungen, d.h. aus Bereichen mit unterschiedlichen Schichtdicken bestehen. Man erwartet dann eine Interferenz der Nebenmaxima, da ihr Abstand vom Hauptmaximum nach Gl. 51 mit der Dicke d jedes Kristallits variiert. Zur quantitativen Beschreibung ist ein früher angewendetes Mäander-Modell /120/, in dem der Film nur durch zwei Bereiche unterschiedlicher Schichtdicke mit geringer Stufenhöhe beschrieben wird, für raue Filme wenig geeignet. Ein realistischeres Bild stellt eine Oberfläche mit statistischer Abfolge von Stufen und Gräben dar, wie dies in Abb. 14 dargestellt ist. Die insgesamt abgebeugte Intensität $I(\psi)$ läßt sich dann durch

$$I(\psi) = \sum_N f(N) I_N(\psi) \quad (52)$$

beschreiben, wobei $f(N)$ der Anteil des Films mit N Netzebenen ist. Die Summation der von den verschiedenen Kristallbereichen stammenden Intensitäten in Gl. 52 ist erlaubt, wenn die mittlere laterale Ausdehnung der Oberflächenstufen mindestens so groß ist wie der Abstand der Kleinwinkelkorgrenzen des Films. Die Rauigkeit wird demnach durch eine Vielzahl von kohärent streuenden Einkristallen mit verschiedenen Abmessungen senkrecht zur Substratoberfläche gebildet, die jedoch untereinander inkohärent streuen. Für die Verteilung der Stufenhöhen um die mittlere Schichtdicke d wurde eine Gauß'sche Verteilungsfunktion angenommen, welche zur Beschreibung von nahezu glatten Oberflächen auch von anderen Autoren erfolgreich verwendet wurde /112,124/:

$$f(N) = e^{-(Nb - d)^2 / \delta^2} \quad (53)$$

Aus Gl. 50 und Gl. 53 erhält man durch Einsetzen in Gl. 52

die abgebeugte Intensität in Abhängigkeit von $\Delta\theta$:

$$I(\Delta\theta) = \frac{\sum_N N^2 e^{-(Nb-d)^2/\delta^2} \cdot (Nbq\Delta\theta)^{-2} \cdot \sin^2(Nbq\Delta\theta)}{\sum_N N^2 e^{-(Nb-d)^2/\delta^2}} \quad (54)$$

$I(\Delta\theta)$ ist für $\Delta\theta = 0$ (Bragg'scher Beugungswinkel) auf Eins normiert, δ gibt die Streuung der Gauß'schen Stufenhöhenverteilungsfunktion und d die mittlere Schichtdicke an (siehe Abb. 14). Bei Auswertung der abgebeugten Intensität gemäß Gl. 54 unter Variation der Breite δ der Verteilungsfunktion zeigte sich, daß die Höhe der Nebenmaxima nicht von der Schichtdicke d , sondern nur vom Verhältnis δ/d abhängt. Es läßt sich daher mit

$$r = \delta/d \quad (55)$$

eine Größe r definieren, die ein Maß für die relative Oberflächenrauhigkeit des Films darstellt.

Zur Berechnung der Intensität $I(\Delta\theta)$ für beliebige Rauigkeiten r gemäß Gl. 54 wurde ein BASIC-Computer-Programm verwendet, welches in Anhang II angegeben ist.

Die für verschiedene Rauigkeiten $r = 0, 10, 20$ und 30% berechneten Kurven $I(\Delta\theta)$ zeigt Abb. 15. Wie daraus zu erkennen ist, tritt ausgehend von einem ideal glatten Film mit einheitlicher Schichtdicke ($r = 0\%$) eine verstärkte Interferenz der Nebenmaxima mit ansteigender Rauigkeit r auf, was zu einer zunehmenden Verschmierung der Nebenmaxima führt. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit, aus experimentellen Daten durch Intensitätsvergleich mit der theoretisch zu erwartenden Intensität der Nebenmaxima auf die Rauigkeit des Films rückzuschließen. Dazu wird als Maß für die Intensität des n -ten Nebenmaximums die Größe

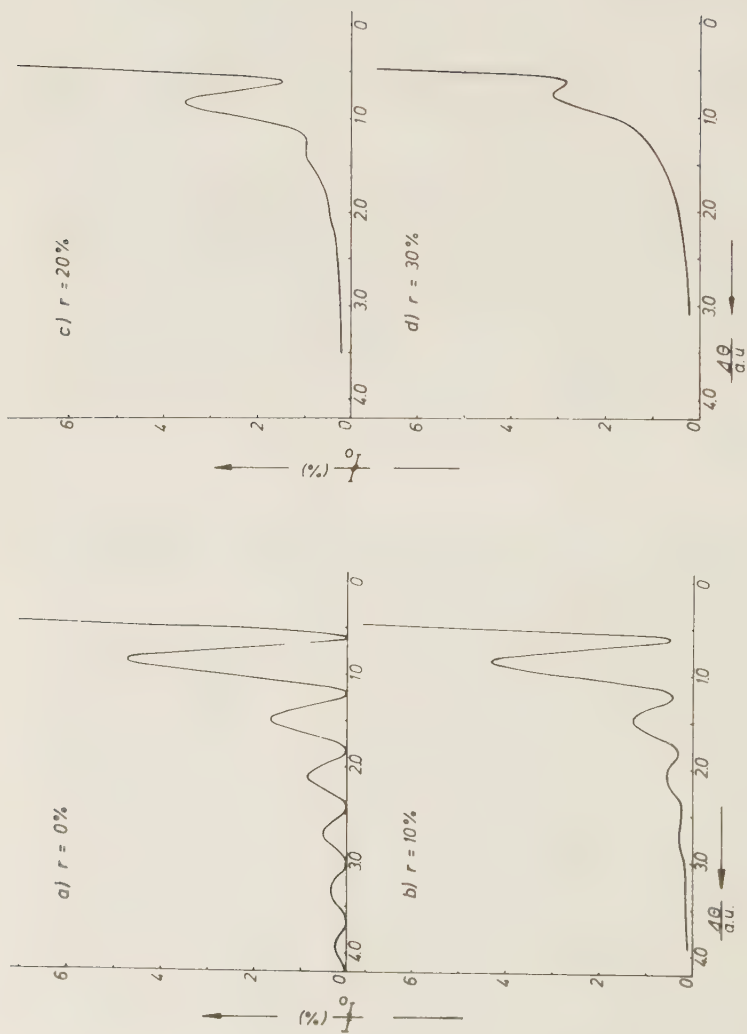


Abb. 15 Intensität der Nebenmaxima für verschiedene Rauigkeiten r (gemäß Gl. 54)

$$J_n(r) = [I_n^{\max}(r) - I_{n+1}^{\min}(r)] / I_n^{\max}(r=0) \quad (56)$$

eingeführt. $I_n^{\max}$ ist dabei die Intensität des n-ten Nebenmaximums, $I_{n+1}^{\min}$ die des nächsten Minimums. $I(r=0)$ kann aus Gl. 50 berechnet werden, den Verlauf zeigt Abb. 15a. Die daraus entnommenen Intensitäten der verschiedenen Nebenmaxima $I_n^{\max}(r=0)$ sind in Tab. 5 angegeben.

Die Intensität $J_n(r)$ in Gl. 56 stellt somit die relative Intensitätsabnahme der Nebenmaxima mit zunehmender Rauigkeit r bezogen auf die theoretische Intensität eines einheitlich dicken Films dar, wobei die Unsicherheiten im experimentellen Untergrundniveau automatisch eliminiert werden. Die mit Gl. 54 und Gl. 56 berechnete Abhängigkeit der Intensität der Nebenmaxima n-ter Ordnung von der Rauigkeit r ist für $n = 1, 2, 3$ und 4 in Abb. 16 dargestellt.

Bei einer Auswertung nach Abb. 16 muß jedoch beachtet werden, daß Gl. 50 und Gl. 54 nur den Teilchengrößeneinfluß berücksichtigt. Zusätzliche Verbreiterungen durch instrumentelle Einflüsse oder Gitterfehler im Film können zu einer zusätzlichen Verschmierung der Nebenmaxima führen und müssen daher bei einer exakten Auswertung vorher eliminiert werden. Die Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung kann über die Fourier-Entfaltung nach STOKES (siehe Kap. 3.1.2.2) erfolgen und ist bei dickeren Filmen ($d > 15$ nm) für eine genaue Analyse unerlässlich.

Die Berücksichtigung der Rauigkeit bei der Diskussion der Beugungsprofile dünner Filme führte noch zu weiteren, interessanten Ergebnissen:

- a) Der Einfluß der Rauigkeit auf die Winkellage der Nebenminima ist sehr gering (vgl. Abb. 15). Die Bestimmung der mittleren Schichtdicke nach Gl. 51 wird daher durch Rauigkeiten kaum verfälscht. Auch der Einfluß der instrumentellen Verbreiterung ist gering und bewirkt lediglich eine leichte Verschiebung der Minima zum Hauptpeak hin.

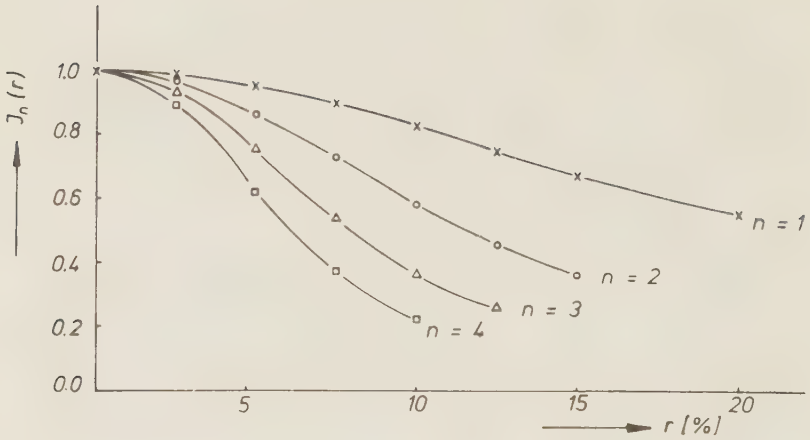


Abb. 16 Relative Intensität der Nebenmaxima n -ter Ordnung in Abhängigkeit von der Rauigkeit r

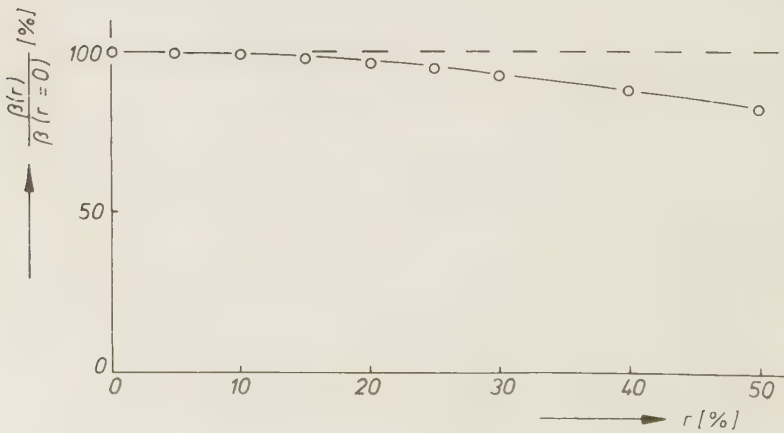


Abb. 17 Relative Abnahme der Halbwertsbreite β^{HB} mit zunehmender Rauigkeit r

- b) Die Halbwertsbreite δ^{HB} des Hauptpeaks nimmt mit zunehmender Rauigkeit ab, die relative Änderung ist in Abb. 17 dargestellt. Dieser Effekt kann bis zu 10% und mehr bei rauhen Filmen betragen, was bisher in der Literatur bei der Bestimmung der mittleren Kristallitgröße von Filmen mit Hilfe der Linienbreitenanalyse nicht berücksichtigt wurde.
- c) Die Form des Hauptpeaks wird ebenfalls durch die Rauigkeit beeinflusst. In Abb. 18 sind drei Linienprofile gezeichnet, welche das theoretische Sinus-Profil für $r = 0\%$ nach Gl. 50 (durchgezogene Linie, Nebenmaxima weggelassen), das Profil für $r = 50\%$ nach Gl. 54 (gepunktet) und eine Cauchy-Verteilungsfunktion nach Gl. 8 darstellen. Alle drei Kurven wurden auf die gleiche Halbwertsbreite und Maximalintensität angeglichen. Wie zu erkennen ist, nähert sich das Profil des Hauptpeaks mit zunehmender Rauigkeit einem Cauchy-Profil an. Dieses Ergebnis legt die Beschreibung der Kristallitgrößenverbreiterung durch eine Cauchy- oder "Double-square"-Funktion /8,74/ für den Fall nahe, daß die einzelnen Kristallite sehr unterschiedliche Größen besitzen.

Tab. 5: Intensität $I_n^{\max}(r=0)$ der Nebenmaxima n-ter Ordnung für ideal glatte Filme nach Gl. 50

n	$I_n^{\max}(r=0)$
1	4,72 %
2	1,65 %
3	0,83 %
4	0,50 %
5	0,34 %

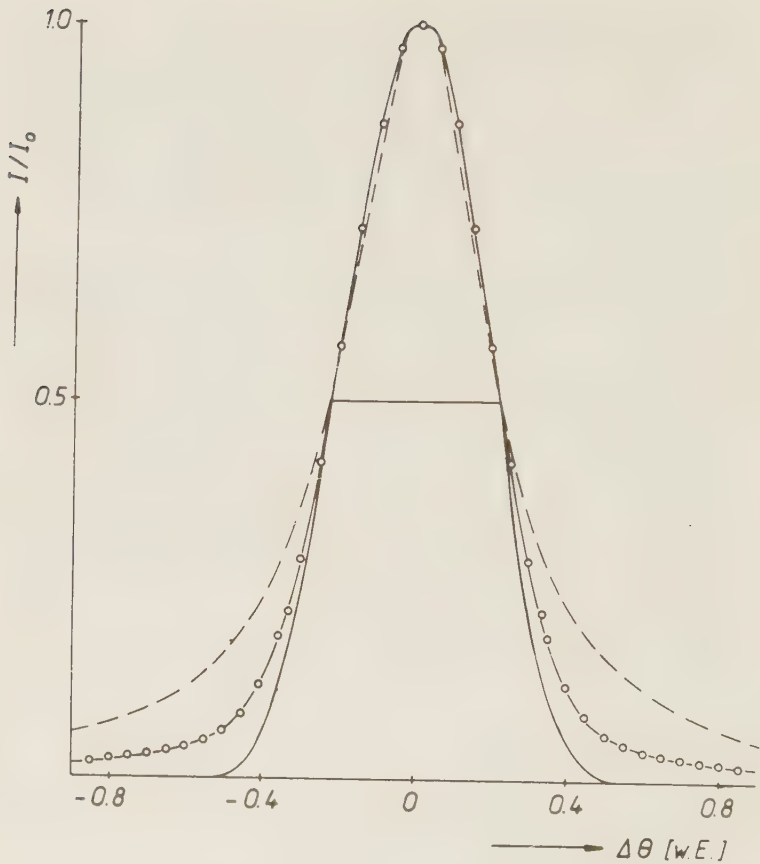


Abb. 18 Abhängigkeit der Linienprofile von der Rauigkeit

- glatter Film ($r = 0\%$) nach Gl. 50
(Nebenmaxima weggelassen)
- o-o-o-o-o- rauher Film ($r = 50\%$) nach Gl. 54
- - - - - Cauchy-Funktion nach Gl. 8

3.2 Gitterkonstantenbestimmung

Aus den Peak-Maxima $2\theta_0$ der einzelnen (hkl)-Reflexe lassen sich die Gitterkonstanten a_{hkl} mit Hilfe der für kubische Kristallsysteme gültigen Bragg'schen Gleichung

$$a_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta_0} \quad (57)$$

berechnen. Dabei sind h, k und l die Miller'schen Indices, λ die Wellenlänge der verwendeten Co-K α -Röntgenstrahlung und θ_0 der Bragg'sche Glanzwinkel.

Bei breiten, symmetrischen Reflexen wurde die Wellenlänge der K α -Mischstrahlung ($\lambda_{\text{Co-K}\alpha} = 0,17902 \text{ nm} / 125/$) verwendet, bei Linien mit Doublett-Aufspaltung müssen die K α_1 - und K α_2 -Komponenten nach Kap. 3.1.2.1 getrennt und die Wellenlänge der Co-K α_1 -Strahlung ($0,17889 \text{ nm} / 125/$), sowie der Winkel des Peak-Maximums des K α_1 -Reflexes in Gl. 57 eingesetzt werden.

Aufgrund von systematischen Fehlern, die durch geometrische und instrumentelle Faktoren verursacht werden /34/, stimmen die für die verschieden indizierten Beugungsreflexe nach Gl. 57 berechneten Gitterkonstanten a_{hkl} nicht überein. Um diesen Fehler zu eliminieren, trägt man die verschiedenen a_{hkl} -Werte gegen eine geeignete Extrapolationsfunktion des Beugungswinkels θ auf /8,64/. Für die Beugungsgeometrie des hier verwendeten Großwinkelgoniometers (siehe Abb. 3) hat sich bereits in früheren Arbeiten /21,32/ erwiesen, daß die Abweichungen hauptsächlich durch eine exzentrische Präparatanordnung verursacht werden. Für diesen Fall gilt dann die Beziehung /34/:

$$\frac{\Delta a_{hkl}}{a_0} = \frac{S}{R} \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (58)$$

mit $\Delta a_{hkl} = a_{hkl} - a_0$, wobei a_0 der Literaturwert der Gitterkonstanten des kompakten Materials bedeutet,
 S = Abweichung vom Meßkreiszentrum,
 R = Meßkreisradius

Durch Vermessung einer Probe mit möglichst geringen Baufehlern kann mit Hilfe dieser Beziehung gleichzeitig die Justierung des Diffraktometers überprüft werden. Als Eichsubstanzen dienten im vorliegenden Fall ein kompakter Gold-Einkristall mit (111)-Schnittflächenorientierung, sowie ein bei 1100 K im UHV geglühter Silicium(111)-Einkristall. Abb. 19a und 19b zeigen jeweils die Auftragung der einzelnen Gitterkonstanten a_{hkl} gegen $\cos^2\theta_0/\sin\theta_0$. Es ergibt sich in beiden Fällen bei Extrapolation der durch die Punkte gelegten Geraden gegen $\cos\theta = 0$ im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert des entsprechenden kompakten Materials. Damit ist die Gültigkeit von Gl. 58 bewiesen und eine ausreichende Justierung der Apparatur gewährleistet.

Bei Aufdampffilmen treten im allgemeinen Abweichungen von der idealen Extrapolationsgeraden auf, die im wesentlichen auf drei Einflüsse zurückgeführt werden können:

- a) Einheitliche Gitterverzerrungen, d.h. einheitliche Dehnungen oder Stauchungen des Kristallgitters der Kristallite des Films /8/.
- b) Thermisch induzierte Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Substrat hervorgerufen werden /126,127/.
- c) Verformungsstapelfehler in den (111)-Ebenen der Kristallite /71/.

Bei polykristallinen Filmen kann zwischen diesen drei Arten wegen ihres unterschiedlichen Einflusses auf die Gitterkonstanten unterschieden und daraus quantitative Informationen über deren Auftreten abgeleitet werden /57,102/.

Bei hochorientierten bzw. sehr dünnen Filmen sind jedoch

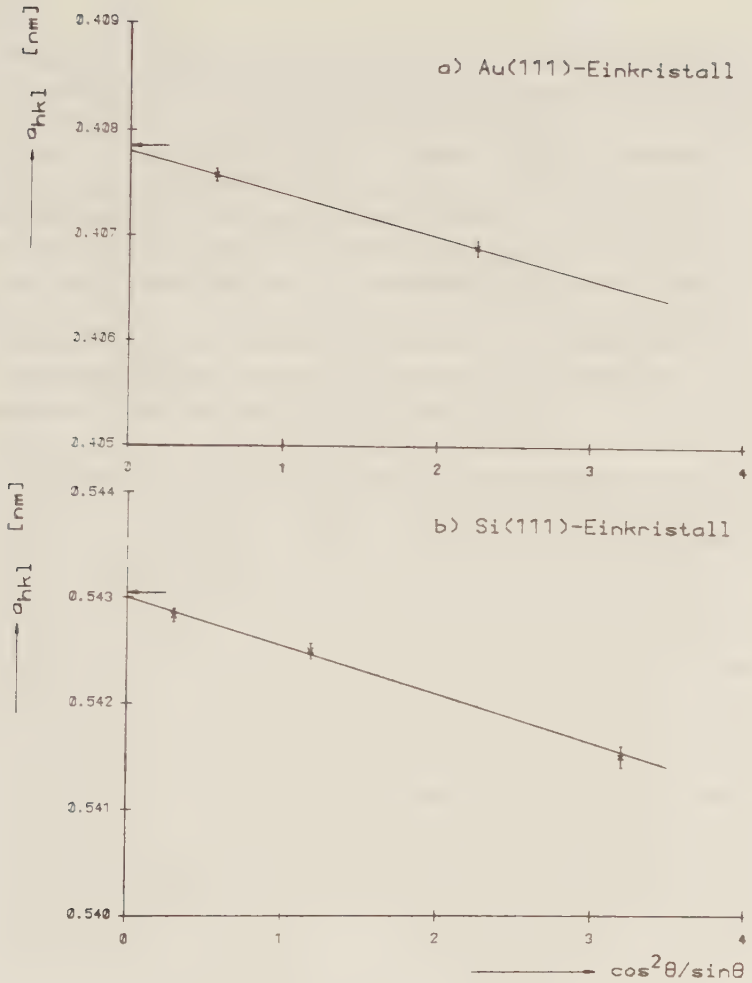


Abb. 19 Gitterkonstanten-Eichmessungen an einem Gold-Einkristall (a) und an einem Silicium-Einkristall (b)
($\leftarrow$ Literaturwert)

oft nur zwei Beugungsordnungen eines Reflexes derselben Netzebenen-schar experimentell nachweisbar (z.B. (111)- und (222)-Reflex), so daß hier nur qualitative Aussagen über vorliegende Spannungen möglich sind.

Liegen nur einheitliche Verzerrungen des Kristallgitters vor, so liegen die a_{hkl} -Werte auf einer Geraden, die gegenüber der Extrapolationsgeraden der Eichprobe parallel verschoben ist. Die extrapolierte Gitterkonstante a_0 stimmt somit nicht mit dem Wert des kompakten Materials überein.

Thermisch induzierte Spannungen bewirken eine Gitterkontraktion senkrecht zur Filmebene, die für jede Kristallitorientierung unterschiedlich ist /26,126/. Da sich die Gitterkontraktion auf Kristallite derselben Orientierung in gleicher Weise auswirkt /128/, erhält man eine zur Eichgeraden parallele Extrapolationsgerade, wenn man die a_{hkl} -Werte von zwei Beugungsordnungen einer (hkl)-Reflektion (z.B. a_{111} und a_{222}) verbindet. Diese verläuft jedoch immer unterhalb der Eichgeraden.

Sind ausschließlich Verformungsstapelfehler vorhanden, so beobachtet man je nach Reflexindizierung sowohl eine Erhöhung als auch eine Abnahme der einzelnen Gitterkonstanten bezüglich der Eichprobenwerte /71/. Im Gegensatz zu den thermisch induzierten Spannungen erhält man hier keine zur Eichgeraden parallele Extrapolationsgerade, da die Linienverschiebungen für Reflexe verschiedener Beugungsordnungen bei Anwesenheit von Verformungsstapelfehlern unterschiedlich sind. Dies hat zur Folge, daß die extrapolierte Gitterkonstante a_0 bei Anwesenheit von Stapelfehlern nicht der wahren Gitterkonstanten entspricht.

3.3 Texturanalyse

Die Vermessung mit dem Großwinkelgoniometer läßt aufgrund der vorliegenden Beugungsgeometrie (siehe Abb. 3) bereits Rückschlüsse auf eine Vorzugsorientierung des Films zu. Die Fläche unter einer (hkl)-Beugungslinie ist proportional zur abgelenkten Intensität und damit ein Maß für die Anzahl der Kristallite, die ihre (hkl)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet haben. Ein Intensitätsvergleich der einzelnen (hkl)-Reflektionen mit einer polykristallinen Standard-Probe /129/ ermöglicht somit eine Aussage über eine bevorzugte Orientierung der Filmkristallite.

Genauere Informationen sind jedoch nur mit Hilfe des in Kap. 2.3 beschriebenen Texturanalysators zu erhalten. Da hier zusätzlich eine Drehung der Probe um den Neigungswinkel β und um den azimuthalen Winkel ϕ möglich ist (siehe Abb. 4), kann insbesondere zwischen den bei Aufdampffilmen wichtigen Fasertexturen /130/ und einkristallinen Strukturen mit azimuthaler Ausrichtung unterschieden werden.

Die gemessenen Abhängigkeiten der abgelenkten Intensität von β und ϕ werden in das Netz einer stereographischen Projektion eingetragen und Punkte gleicher Intensität zu sogenannten "Höhenlinien" verbunden. Für jeden vorgegebenen Bragg'schen Beugungswinkel $2\theta_0$ ergibt sich somit eine charakteristische (hkl)-Polfigur /130/. Ein Schnitt durch den Mittelpunkt einer Polfigur liefert ein Texturprofil, das die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel β bei konstantem Azimuth ϕ angibt.

In den Abb. 20 und 21 sind jeweils die (111)-Polfiguren sowie die zugehörigen Texturprofile eines Films mit (111)-Fasertextur und eines Si(111)-Einkristall-Substrats gezeichnet. Im Fall der (111)-Fasertextur beobachtet man neben dem (111)-Hauptreflex bei $\beta = 0^\circ$ eine gleichmäßige ringförmige Intensitätsverteilung bei $\beta_N = 70,5^\circ$ (siehe Abb. 20a).

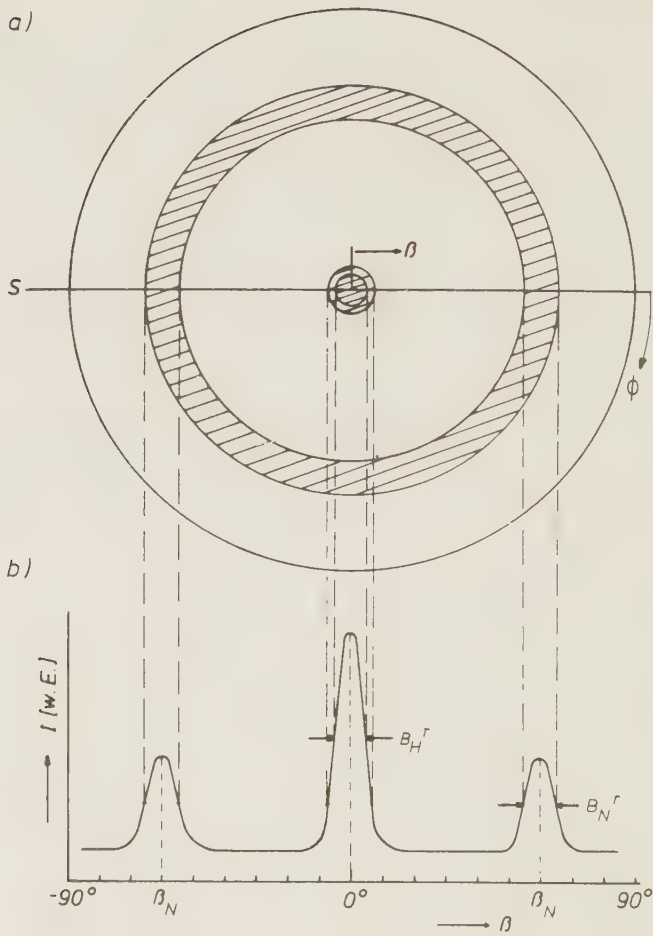
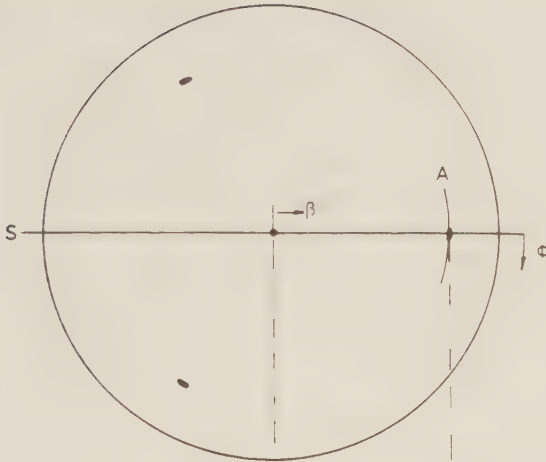
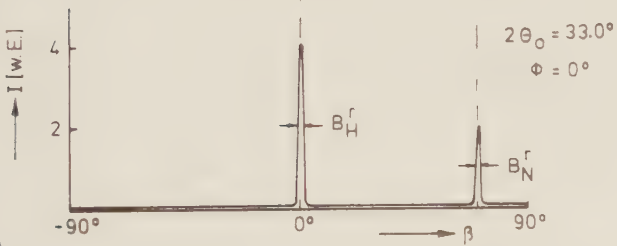


Abb. 20 (111)-Polfigur (a) mit zugehörigem Texturprofil (b) eines Films mit (111)-Fasertextur

a)



b)



c)

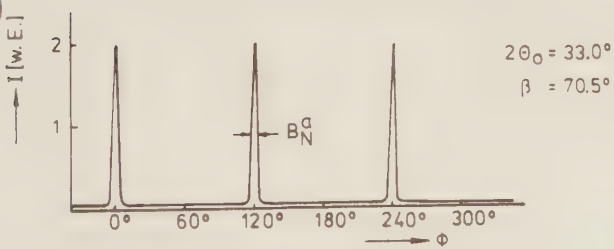


Abb. 21 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b, c) des Si(111)-Einkristalls

Diese rührt von den verschieden indizierten (111)-Netzebenen im kubisch flächenzentrierten Gitter her, die gegeneinander um einen Winkel von $70,5^\circ$ geneigt sind /35/. Ist der Beugungswinkel 2θ auf den Bragg'schen (111)-Glanzwinkel eingestellt, so kommen die (111)-Ebenen bei entsprechender Neigung des Films um $70,5^\circ$ wieder in Beugungsstellung. Da die Kristallite bei einer Fasertextur willkürlich um die Faserachse verdreht sind, ist keine azimuthale Abhängigkeit der abgebeugten Intensität bei Drehung um den Azimutwinkel ϕ feststellbar. Da die Kristallite aber überwiegend mit ihren (111)-Netzebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, wird zwischen $\beta = 0^\circ$ und $\beta_N = 70,5^\circ$ praktisch keine Intensität gemessen. Die radiale Halbwertsbreite B_H^r des Hauptmaximums, die aus dem Texturprofil der Abb. 20b abzulesen ist, ist ein Maß für die mittlere Verkipfung der Kristallitnetzebenen gegen die Filmoberfläche und beschreibt damit die Streuung der Textur.

Bei einer einkristallinen Struktur sind alle kohärent beugenden Bereiche nicht nur parallel, sondern auch azimuthal ausgerichtet. Das bedeutet, daß in der (111)-Polfigur bei einem Neigungswinkel $\beta = 70,5^\circ$ drei um 120° versetzte Reflexe auftreten, wenn um den Azimutwinkel ϕ gedreht wird (siehe Abb. 21a). Diese Reflexe stammen wegen der dreizähligen Symmetrie des kubisch flächenzentrierten Gitters von Reflektionen an den ($\bar{1}11$)- ($1\bar{1}1$)- und ($11\bar{1}$)-Netzebenen. Die Halbwertsbreite B_N^a dieser azimuthalen Reflexe, welche aus einem durch Vermessung entlang der Linie A erhaltenen Texturprofil (siehe Abb. 21a und 21c) abzulesen ist, beschreibt die azimuthale Verschmierung und damit die Güte der einkristallinen Struktur.

4. Au/Cu- und Pd/Ag-Sandwichfilme auf Si(111)-Substraten

Das System Au/Cu(111)/Si(111) wurde ursprünglich untersucht, um eine vollständige Strukturanalyse von Kupferfilmen hinsichtlich Textur, Kristallitgrößen, Gitterfehler und Rauigkeiten zu ermöglichen, ohne den Kupferfilm dabei der Atmosphäre auszusetzen /22/. Dabei zeigte sich, daß dieses System eine ideale Möglichkeit darstellt, ultradünne Goldfilme mit homogener Filmstruktur herzustellen. Danach sollte überprüft werden, ob sich die im Fall der Goldfilme gefundenen Verhältnisse auch auf ein anderes Schichtsystem mit kubisch flächenzentrierten Komponenten, wie z.B. Pd/Ag(111)/Si(111), übertragen lassen.

Eine röntgenographische Untersuchung derartiger "Sandwichfilme" ist experimentell nur sinnvoll, wenn keine zu starke Überlagerung der Beugungsreflexe der beteiligten Metallschichten und des Silicium-Substrats auftritt. In Abb. 22 sind die bei Verwendung von Co-K α -Mischstrahlung theoretisch zu erwartenden Winkellagen der einzelnen Reflexe der verwendeten Materialien angegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß der theoretische Winkelabstand zwischen Au(111)- und Cu(111)-Reflex etwa $6^\circ(2\theta)$, der von Ag(111) und Pd(111) etwa $3^\circ(2\theta)$ beträgt. Eine störende Überlagerung verschiedener Reflexe tritt bei diesen Systemen offensichtlich nicht auf, nur der Cu(222)-Reflex wird von dem wesentlich intensiveren Si(333)-Reflex der Unterlage praktisch zugedeckt.

4.1 Filmpräparation

Die Herstellung der Filme erfolgte im Fall der Kupfer-, Gold- und Silberfilme durch Abdampfen von einer vorher mit dem jeweiligen Metall bestückten Wolframwendel, im Fall von Palladium direkt von einem 0,5 mm starken Palladium-Draht.

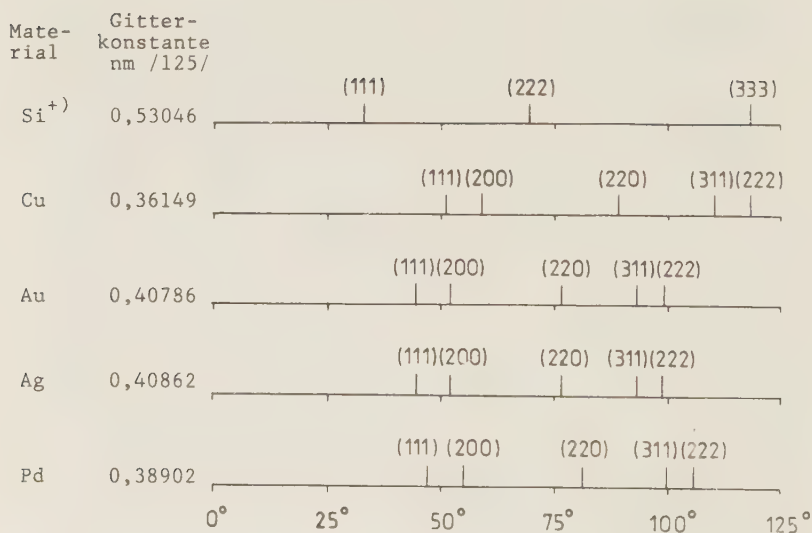


Abb. 22 Gitterkonstanten und theoretische Winkellagen der Beugungsreflexe von Si, Cu, Au, Ag und Pd (mit Co-K α -Strahlung)

⁺) Der für Kristallsysteme mit Diamantstruktur eigentlich verbotene (222)-Reflex kommt durch sog. "Umweg-Anregung" /131/ zustande.

Als Substrate für die metallischen Sandwichfilme wurden vorwiegend schwach mit Bor dotierte Silicium-Einkristalle mit (111)-Schnittflächenorientierung (Fa. Wacker, Burghausen, $\rho > 500 \Omega\text{cm}$) und den Abmessungen $20 \times 10 \times 1$ mm verwendet. Außerdem wurde auch ein vorher mit Chrom-Schwefelsäure gereinigtes 1 mm dickes Glasplättchen (Durchmesser 20 mm) aus Duran-Glas mit Gold bedampft.

Die Vorbehandlung der Silicium-Substrate (Ätzen, Ausglühen im UHV und "Vordotierung" mit Gold), sowie die Bestimmung der Abdampfrate und der Schichtdicke erfolgte gemäß den in früheren Arbeiten beschriebenen Verfahren /22,23,32/.

Die entsprechend vorbehandelten Silicium-Einkristalle werden in der Aufdampfzelle (siehe Abb. 2) bei Raumtemperatur mit der ersten Komponente der Sandwichschicht bedampft, bis eine Schichtdicke von 10 - 20 nm erreicht ist. In diesem Bereich ist eine zusammenhängende, einkristallähnliche Filmstruktur ausgebildet und dient der zweiten aufzudampfenden Komponente als Unterlage. Dann wird die zweite Komponente mit der gewünschten Schichtdicke bei Raumtemperatur aufgedampft. Nach Beendigung des Aufdampfprozesses wird die Apparatur belüftet und die Proben röntgenographisch vermessen.

4.2 Das System Au/Cu(111)/Si(111)

4.2.1 Übersicht

Einen Überblick über repräsentative Beispiele der untersuchten Filme des Sandwich-Systems Au/Cu(111)/Si(111) und ihre Herstellungsbedingungen gibt Tab. 6. Darin mit aufgenommen sind noch drei auf Si(111)-Substrate aufgedampfte Goldfilme (Nr. 9-11) und ein bei 150°C getemperter Goldfilm auf Glas (Nr. 12).

Die Schichtdicke d_{SDM} wurde mit Hilfe des Schwingquarz-Meßsystems während des Aufdampfens bestimmt. Die zum Vergleich

System	Au/Cu(111)/Si(111)								Au/Si(111)	Au/Glas
Film Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9 10 11	12
Schichtdicke d_{SDM} [nm]	10,0	9,0	6,0	3,2	3,0	1,9	1,7	1,6	12,0 9,0 1,7	32,5
Aufdampfgeschwindigkeit von Au [nm/min]	0,2 - 0,8								0,3 - 0,8	1,3
Restgasdruck beim Bedampfen [Torr]	$1 \cdot 10^{-9}$									$5 \cdot 10^{-9}$
Temperatur- temperatur [°C]	-									150
mittlere Kristallit- größen [nm]	D_{111}^s 10,0	7,8	4,8	3,5	2,4	1,9	1,6	1,5	7,9 8,1 2,4	30,5
	D_{111}^e 10,6	7,8	4,8	-	-	-	-	-	7,9 8,1 -	31,0
	D_{111}^{NM} 13,0	8,5	5,0	-	-	-	-	-	8,5 9,3 -	33,5

Tab. 6 Übersicht über die untersuchten Goldfilme

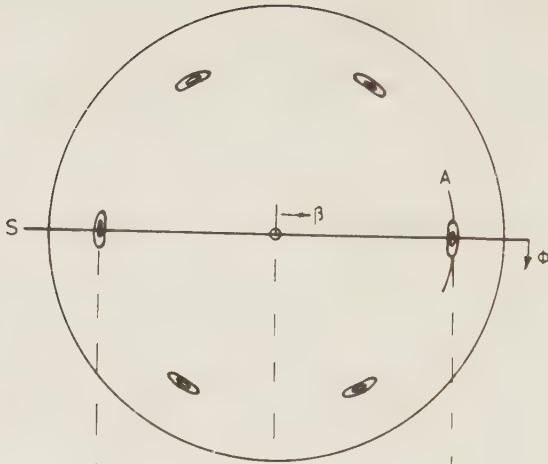
angegebenen mittleren Kristallitgrößen D_{111} wurden gemäß Gl. 25 (D_{111}^s), wenn möglich auch gemäß den in Kap. 3.1.3.1 besprochenen Extrapolationsmethoden (D_{111}^e), sowie aus dem Winkelabstand der Nebenminima der im Beugungsprofil auftretenden Oszillationen nach Gl. 51 (D_{111}^{NM}) bestimmt.

4.2.2 Texturuntersuchungen

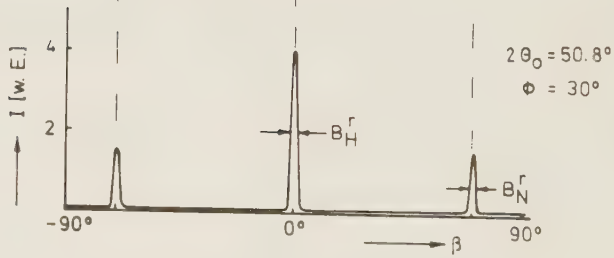
Bereits aus den Messungen mit dem Großwinkelgoniometer konnte aus der Abwesenheit der (200)-, (220)- und (311)-Reflektionen auf eine ausgeprägte (111)-Orientierung aller Goldfilme geschlossen werden. Zur weiteren Untersuchung dieser (111)-Vorzugsorientierung wurden verschiedene Filme mit dem in Kap. 2.3 beschriebenen Texturanalysator vermessen. Typische Beispiele zeigen Abb. 23 - 25 für den auf die Kupferfilm-Unterlage aufgedampften Goldfilm Nr. 5 und den auf der Glasunterlage hergestellten und getemperten Goldfilm Nr. 12 (siehe Tab. 6).

In der Abb. 23 ist zunächst die (111)-Polfigur mit den zugehörigen Texturprofilen (siehe Kap. 3.3) für den Kupferfilm auf Si(111) dargestellt. Die entsprechenden Auftragungen für den als Substrat verwendeten Si(111)-Einkristall finden sich in Abb. 21 (Kap. 3.3). Aus der Abb. 23 ist zu erkennen, daß der Kupferfilm bei einem Neigungswinkel von $\beta = 70,5^\circ$ sechs um 60° versetzte azimuthale Reflexe liefert. Die Kristallite des Kupferfilms sind also azimuthal ausgerichtet, der Film zeigt jedoch nicht die für einen idealen kubisch flächenzentrierten Einkristall erwartete Dreizähligkeit (vgl. Abb. 21), sondern weist eine Sechszähligkeit auf. Diese sechszählige Symmetrie wurde bei einkristallinen Aufdampfungen schon häufig beobachtet /21,132,133/ und ist der Anwesenheit von Zwillingsstapelfehlern zuzuschreiben. Interessanterweise sind die azimuthalen Kupferreflexe gegenüber den Silicium-Einkristallreflexen um 30° verdreht.

a)



b)



c)

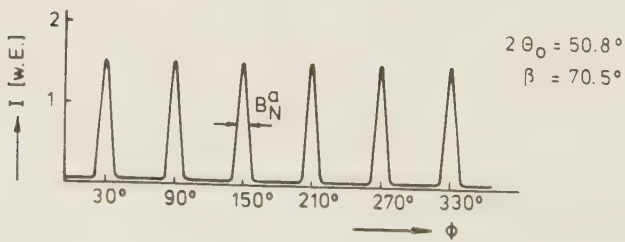


Abb. 23 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c) des Kupferfilms Nr. 5 auf Si(111)
(System Au/Cu(111)/Si(111))

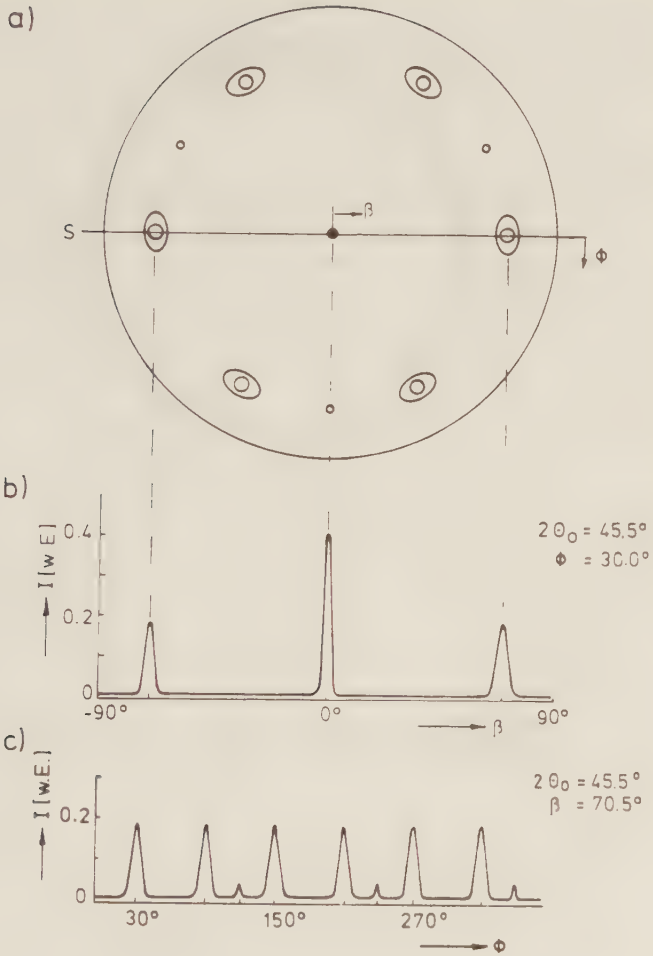


Abb. 24 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c)
des Goldfilms Nr. 5 auf Cu(111)
(System Au/Cu(111)/Si(111))

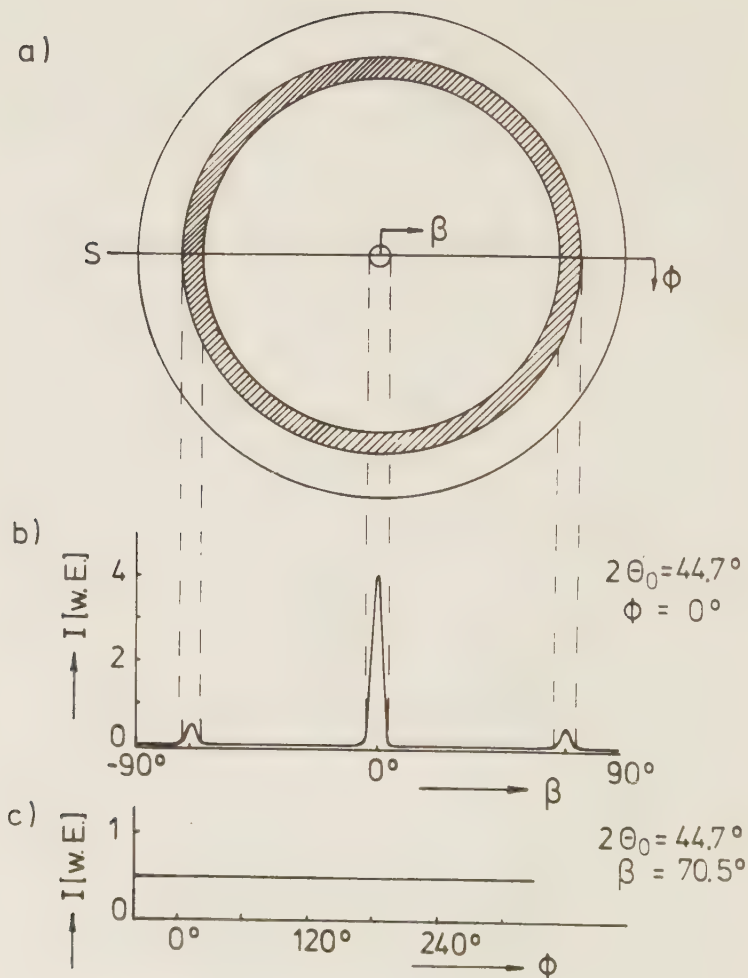


Abb. 25 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c) des Goldfilms Nr. 12 (System Au/Glas, getempert)

Die Halbwertsbreite B_N^a der azimuthalen Reflexe, welche durch Auswertung des Intensitätsverlaufes entlang der Linie A erhalten werden, und die radialen Halbwertsbreiten B_H^r des Hauptmaximums bei $\beta = 0^\circ$ und B_N^r der Nebenreflexe bei $\beta = 70,5^\circ$, welche aus dem entlang der Linie S vermessenen Texturprofil zu entnehmen sind, können aus Tab. 7 abgelesen werden. Dabei zeigt sich, daß die Halbwertsbreiten des Silicium-Substrates und des Kupferfilms etwa übereinstimmen. Dies bedeutet, daß der Kupferfilm unter Nachbildung der Mosaikstruktur der Silicium-Einkristallunterlage ohne merkliche Kristallitverkipfung aufwächst und eine für Aufdampffilme ungewöhnlich gute azimuthale Ausrichtung, d.h. einkristalline Struktur aufweist.

Aus der in Abb. 24 gezeigten Polfigur des auf diesen Kupferfilm aufgedampften Goldfilms Nr. 5 ist zu entnehmen, daß dieser ebenfalls eine einkristalline Struktur aufweist. Dabei treten die bei $\beta = 70,5^\circ$ gemessenen azimuthalen Reflexe ebenfalls sechsmal und bei denselben Winkeln auf wie die der Kupferfilm-Unterlage. Das Gold-Gitter ist also gegenüber dem Kupfer-Gitter nicht verdreht. Die radiale und azimuthale Verbreiterung des Goldfilms ist ebenfalls in Tab. 7 eingetragen, woraus zu entnehmen ist, daß die Kristallitverkipfung und die azimuthale Ausrichtung der Kristallite des Goldfilms nahezu unverändert von der Kupferfilm-Unterlage übernommen wird. Ungewöhnlich ist allerdings die gegenüber der radialen Halbwertsbreite B_H^r des Hauptreflexes bei $\beta = 0^\circ$ etwa um den Faktor 5 breiteren Nebenreflexe bei $\beta = 70,5^\circ$. Da dies beim Silicium-Substrat und bei der Kupferfilm-Unterlage nicht beobachtet wurde, können instrumentelle Einflüsse nicht dafür verantwortlich sein.

Zusätzlich treten bei einer vollständigen azimuthalen Drehung um 360° noch intensitätsschwache, aber scharfe Zusatzreflexe bei $\phi = 30^\circ$, 150° und 270° auf. Diese Reflexe mit dreizähliger Symmetrie stammen offensichtlich von der "Gold-Dotierung", wie durch Blindversuche nachgewiesen werden konnte.

Tab. 7 Radiale und azimuthale Halbwertsbreiten B^r und B^a
im System Au/Cu(111)/Si(111) und Au/Glas

System	Film Nr.	Schicht- dicke d [nm]	B_H^r	B_N^r	B_N^a	Zähl- keit
Si(111)-Ein- kristall	-	-	$1,0^\circ$	$1,0^\circ$	$2,0^\circ$	3
Cu/Si(111)	5	20	$1,0^\circ$	$1,5^\circ$	$4,0^\circ$	6
Au/Cu/Si(111)		2	$1,25^\circ$	$6,0^\circ$	$4,5^\circ$	6
Au/Glas	12	30	$2,6^\circ$	$3,0^\circ$	-	-

Eine "Vordotierung" der Silicium-Einkristallsubstrate mit Gold erwies sich als notwendig für die Ausbildung einer geordneten Kupferfilm-Struktur /23/, und äußert sich in den mit dem Großwinkelgoniometer vermessenen Beugungsreflexen in einem scharfen Peak beim Bragg'schen Beugungswinkel des reinen Goldes /22,32/.

Eine Zwillingsbildung bei auf Cu(111) oder Si(111) aufgedampften oder elektrolytisch abgeschiedenen Goldfilmen konnte auch von anderen Autoren beobachtet werden /31,133-135/. Allerdings nimmt die Tendenz zur Zwillingsstapelfehlerbildung im Fall der auf Si(111) aufgedampften Goldfilme mit abnehmender Schichtdicke ab /133,136/.

Im Gegensatz zu den auf einkristalline Silicium-Substrate aufgedampften Goldfilmen zeigt der auf Glas aufgedampfte und bei 150° C getemperte Goldfilm Nr. 12 das in Abb. 25 gezeigte und für eine (111)-Fasertextur typische Texturbild.

Die Kristallite des Films sind zwar hauptsächlich mit ihren (111)-Ebenen parallel zur Glasoberfläche ausgerichtet, doch besitzen diese keinerlei azimuthale Vorzugsrichtung, d.h. sie sind in der Filmebene beliebig gegeneinander verdreht.

Dies beweist auch ein Elektronenbeugungsbild, das mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) (siehe auch Kap. 4.2.5) angefertigt wurde und in Abb. 26 gezeigt ist⁺⁾ . Dabei wird eine Filmfläche von 100 µm Durchmesser senkrecht zur Filmebene mit Elektronen bestrahlt, wodurch eine Vielzahl von Kristalliten, deren Netzebenen gerade in einer die Bragg'sche Gleichung (Gl. 57) erfüllenden Position sind, zur Beugung kommen. Das hinter der Probe aufgenommene Beugungsbild stammt wegen der sehr kleinen Beugungswinkel bei der Elektronenbeugung von reflektierenden Netzebenen, die fast parallel zum Primärstrahl liegen.

Die Indizierung der einzelnen Ringreflexe ist in Abb. 26 angegeben, die aus dem Radius R der Beugungsringe nach der für die Elektronenbeugung gültigen Gleichung

$$R \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda \quad (59)$$

berechneten Netzebenenabstände d_{hkl} sind in Tab. 8 mit den Werten aus der ASTM-Kartei /137/ (polykristallines Goldpulver) verglichen. In Gl. 59 wurde für die sogenannte Kamerakonstante $L \cdot \lambda = 3,8515 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ eingesetzt, wobei L die Kameralänge und λ die Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls bedeuten.

⁺⁾ Herrn Puppel, Institut für Werkstoffwissenschaften I, sei für die Untersuchungen mit dem TEM-Mikroskop, sowie für sein Interesse und den wertvollen Diskussionen herzlich gedankt.

Tab. 8 Auswertung des Elektronenbeugungsbildes (Abb. 26)
und Literaturvergleich /137/

R [mm]	d_{hkl} [nm]	d_{hkl}^{Lit} [nm]	I_{rel}	hkl
15,50	0,2485	0,2355	100	111
-	-	0,2039	52	200
26,60	0,1448	0,1442	32	220
31,25	0,1232	0,1230	36	311
-	-	0,1177	12	222
-	-	0,1020	6	400
41,00	0,0939	0,0936	23	331
-	-	0,0912	22	420
46,25	0,0833	0,0833	23	422

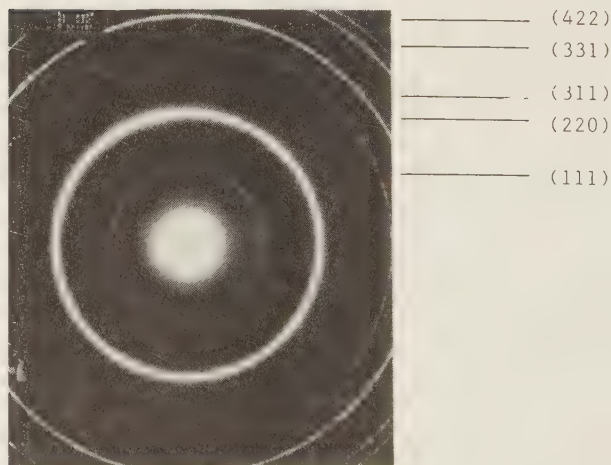


Abb. 26 Elektronenbeugungsdiagramm des Goldfilms Nr. 12
(System Au/Glas, getempert)

Bezüglich der berechneten Netzebenenabstände d_{hkl} ergibt sich weitgehende Übereinstimmung. Wie aus Abb. 26 leicht zu erkennen ist, besitzt jedoch der (220)-Beugungsring die höchste Intensität. Da die (110)-Ebene mit der (111)-Ebene im kubisch flächenzentrierten Gitter einen Winkel von 90° einschließt /35/, spiegelt sich hier der bereits beschriebene Befund wider, daß die meisten Kristallite mit ihren (111)-Netzebenen parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet sind. Ähnliche (111)-Texturen bei getemperten Goldfilmen wurden auch von anderen Autoren gefunden /12,138,139/.

4.2.3 Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten der Goldfilme wurden aus der Winkellage $2\theta_0$ des Peak-Maximums der einzelnen (hkl)-Reflektionen nach Gl. 57 bestimmt, da sämtliche Beugungsreflexe sehr breit und annähernd symmetrisch waren. Dabei konnten wegen der ausgeprägten (111)-Textur nur Reflektionen erster und zweiter Ordnung an den (111)-Netzebenen vermessen werden. Die Gitterkonstanten der Goldfilme Nr. 1-8, die auf den Kupferfilmen hergestellt wurden, sind in Abb. 27 gegen $\cos^2\theta_0/\sin\theta_0$ aufgetragen. Die entsprechende Auftragung für die Filme Nr. 9-12 (siehe Tab. 6) zeigt Abb. 28. Eine Bestimmung der wahren Gitterkonstante a_0 durch Extrapolation gegen $\cos\theta = 0$ (siehe Kap. 3.2) war jedoch nur für die Filme mit Schichtdicken $d > 5$ nm möglich (Nr. 1-3, 9, 10 und 12), weil nur bei diesen auch die (222)-Reflexe mit ausreichender Genauigkeit registriert werden konnten. Für die Filme mit kleineren Schichtdicken kann nur die jeweilige a_{111} -Gitterkonstante angegeben werden.

Aus den Abb. 27 und 28 ist zu erkennen:

- Die Extrapolationsgeraden der Filme verlaufen im Rahmen der Fehlerbreiten weitgehend parallel zur Eichgeraden des

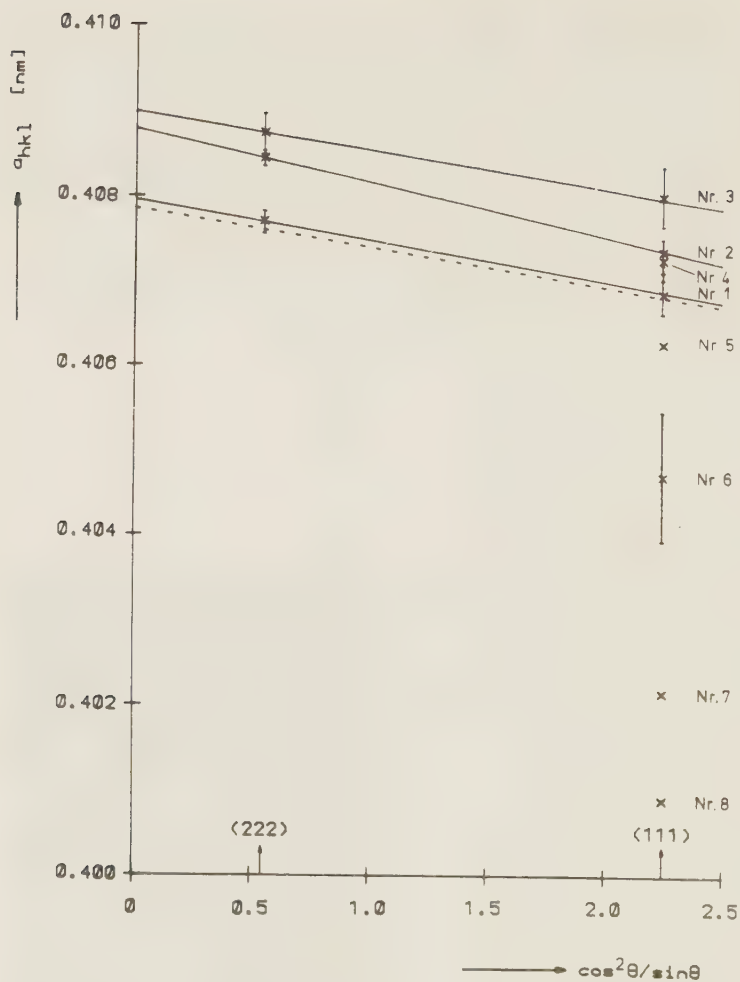


Abb. 27 Gitterkonstanten der Goldfilme Nr. 1-8 im System Au/Cu(111)/Si(111)
(----- Eichgerade des Gold-Einkristalls)

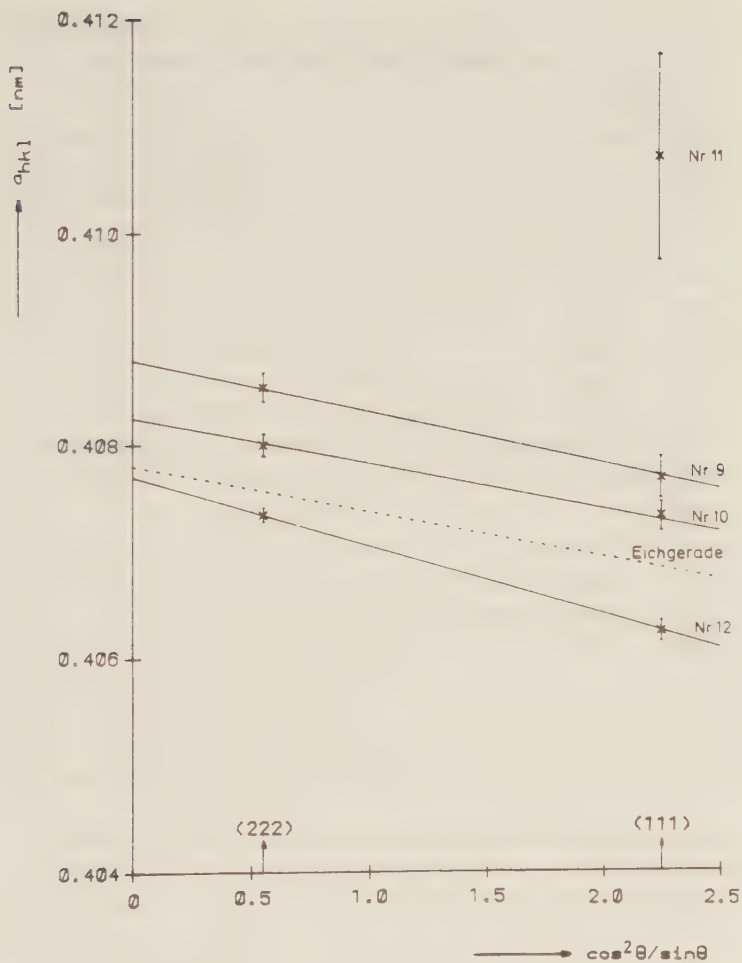


Abb. 28 Gitterkonstanten der Goldfilme Nr. 9-12 im System Au/Si(111) und Au/Glas

Gold(111)-Einkristalls (gestrichelte Linie). Offensichtlich liegen in diesen Filmen also keine merklichen Verformungsstapelfehler vor (siehe Kap. 3.2).

- Im System Au/Cu(111)/Si(111) (Filme Nr. 1-8) nehmen die Gitterkonstanten mit abnehmender Schichtdicke zunächst zu, um dann unterhalb von $d = 5$ nm stark abzunehmen.
- Im System Au/Si(111) (Filme Nr. 9-11) ergibt sich im Gegensatz dazu eine stetige Zunahme der Gitterkonstanten mit fallender Schichtdicke.
- Der getemperte Goldfilm auf Glas (Film Nr. 12) zeigt eine schwache Erniedrigung der Gitterkonstanten a_0 gegenüber dem theoretischen Wert des kompakten Materials, was auf thermisch induzierte Spannungen beim Abkühlen des Films auf Raumtemperatur nach dem Tempern zurückgeführt werden kann /26,128/.

Für alle Goldfilme sind in Tab. 9 die aus den (111)-Reflexen bestimmten Gitterkonstanten a_{111} , sowie die relative Abweichung von dem entsprechenden Wert des Gold-Eichkristalls ($a_{111}^{\text{Eich}} = 0,40683$ nm), zusammengestellt. Dabei wurde noch einmal D_{111}^s aus Tab. 6 und drei bereits in früheren Arbeiten /22,32/ vermessene Filme A-C mit aufgenommen. Die Auftragung der $\Delta a_{111}/a_{111}$ -Werte gegen die Schichtdicke zeigt Abb. 29. Die gemessenen Gitterkonstanten stellen dabei Mittelwerte über alle senkrecht zur Oberfläche liegenden Atomlagen dar. Man erkennt, daß die Kurven unterhalb einer Gold-Deckschichtdicke von etwa 8 nm ansteigen. Die Ursache für diese Zunahme der Gitterkonstanten mit abnehmender Schichtdicke ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Aufweitung der Netzebenenabstände im Bereich der Oberfläche der Filme, was auch als "Oberflächenrelaxation" /140/ bezeichnet wird.

Für den deutlichen Abfall der Gold-Gitterkonstanten unterhalb einer Deckschichtdicke von 5-6 nm im System

Tab. 9 Gitterkonstanten a_{111}^F und relative Gitterkonstantenabweichungen $\Delta a_{111}/a_{111}^{\text{Eich}}$ der Goldfilme Nr. 1 - 12 und A - C

Film Nr.	D_{111}^S [nm]	a_{111}^F [nm]	$\frac{\Delta a_{111}}{a_{111}} = \frac{a_{111}^F - a_{111}^{\text{Eich}}}{a_{111}^{\text{Eich}}} [\%]$
1	10,0	0,40684	0
2	7,8	0,40736	+0,13
3	4,8	0,40797	+0,28
4	3,5	0,40727	+0,11
5	2,4	0,40624	-0,15
6	1,9	0,40470	-0,52
7	1,6	0,40216	-1,15
8	1,5	0,40091	-1,45
A /22/	5,8	0,40797	+0,28
B /22/	2,5	0,40658	-0,06
9	7,9	0,40771	+0,22
10	8,1	0,40736	+0,13
11	2,4	0,41076	+0,97
C /32/	4,5	0,40878	+0,48
12	30,5	0,40624	-0,14

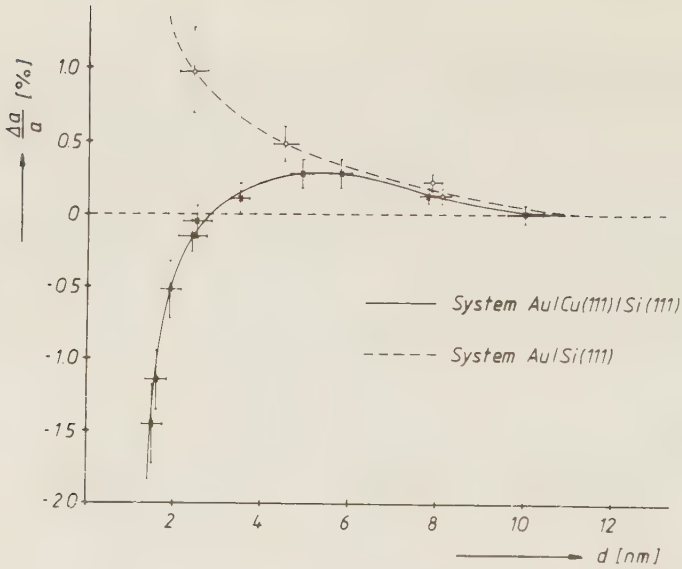


Abb. 29 Relative Abweichungen der Gold-Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

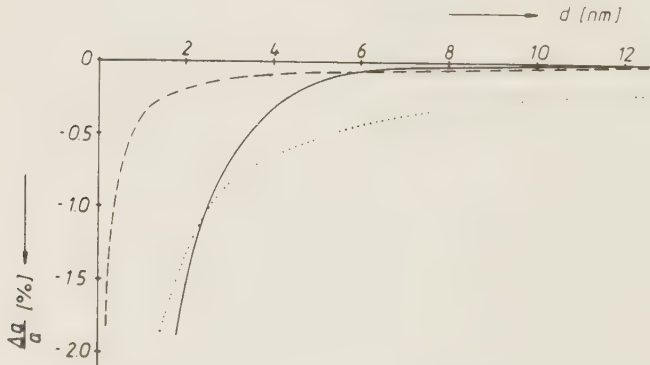


Abb. 30 Relative Gitterkonstantenerniedrigung im System Au/Cu(111)/Si(111) mit abnehmender Schichtdicke d (Erläuterungen siehe Text)

Au/Cu(111)/Si(111)(Filme Nr. 1-8) gibt es im Prinzip zwei Erklärungen:

- a) ein pseudomorphes Wachstum von Gold auf Cu(111).
- b) eine Legierungsbildung zwischen den ersten Gold-Aufdampfschichten und den obersten Schichten des Kupferfilm-Substrats.

zu a)

Beim epitaktischen Aufwachsen eines Films mit der Gitterkonstante a^F auf einem kristallinen Substrat mit der Gitterkonstante a^S ist an der Grenzfläche Substrat/Film eine Anpassung der ersten Atomlagen des Films an das Substratgitter erforderlich, um den natürlichen Gittermisfit auszugleichen. Der Misfit f_o , der den relativen Gitterkonstantenunterschied zwischen Substrat- und Filmgitter angibt, ist definiert durch /141/:

$$f_o = \frac{a^F - a^S}{a^F} \quad (60)$$

Nach VAN DER MERWE /142/ kann die Anpassung bei Zugrundelegung eines Schichtenwachstums zum einen durch homogene elastische Verzerrungen in den Schichten und zum anderen durch Linienversetzungen, den sogenannten "Misfit-Versetzungen" /143/, in dem aufwachsenden Film erfolgen. Dabei wurden zwei kritische Parameter diskutiert, die mit diesen beiden Anpassungstypen verknüpft sind:

- die kritische Schichtdicke d_c , unterhalb derer eine elastische Anpassung an die Gitterkonstante des Substratgitters, ein sogenanntes "pseudomorphes Wachstum", erfolgen kann.
- der kritische Misfit f_c , bis zu dem Pseudomorphismus in den ersten Schichten auftreten kann.

Die kritische Schichtdicke d_c ist umso größer, je kleiner der Misfit f_o ist. Für das System Au/Cu folgt $f_o = -11,35 \%$, woraus eine theoretische kritische Schichtdicke $d_c = 0,2 \text{ nm}$ berechnet wird /144/. Demnach wäre zu erwarten, daß nur die erste aufwachsende Goldschicht die Gitterkonstante des Kupfer-Substratgitters übernehmen kann und die weitere Anpassung durch Ausbildung von Versetzungen erfolgt. Linienversetzungen im Zweischichten-System Au/Cu wurden mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie auch experimentell nachgewiesen /145/, wobei die Versetzungslinien entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgebildet sind.

Diese theoretischen Vorstellungen lassen sich noch etwas quantitativer fassen, wie das in Abb. 30 dargestellt ist. Die punktierte Kurve wurde unter der Annahme berechnet, daß sich die mittlere Gitterkonstante der Gold-Deckschicht aus einer die Gitterkonstante des Kupfers besitzenden Monoschicht und aus weiteren Schichten mit der normalen Gold-Gitterkonstanten zusammensetzt. Die zweite theoretische Kurve (gestrichelt) wurde mit Hilfe der "van der Merwe-Gleichung" /142/, welche Versetzungen mit berücksichtigt, berechnet:

$$\frac{\Delta a}{a} = - 0,0134 \frac{|\vec{b}|}{d} \quad (61)$$

Darin ist $|\vec{b}|$ der Betrag des Burgers-Vektors ($|\vec{b}| = 0,288 \text{ nm}$). Zusätzlich enthält die Abb. 30 die experimentelle Kurve (durchgezogen), welche durch Differenzbildung der beiden Kurven in Abb. 29 erhalten wurde. Die Differenzbildung soll dabei die Eliminierung der Oberflächenrelaxation gewährleisten. Wie deutlich zu erkennen ist, liegt die gemessene Kurve zwischen beiden theoretischen Kurven. Einen ähnlichen Verlauf beobachteten MACUR und VOOK /145/, welche die Gitterkonstanten der aufwachsenden Goldschicht mit Hilfe von in situ-RHEED ("reflection high energy electron diffraction")- und TED ("transmission electron diffraction")-Messungen bestimmten.

Aus TEM-Untersuchungen /146/ ist weiterhin bekannt, daß Gold beim Aufdampfen auf einen glatten Kupfer(111)-Film zunächst flache Inseln bildet, die bei einer Schichtdicke von etwa einer Monolage einen mittleren Durchmesser von 1,2 nm besitzen. Diese Inseln wachsen bei weiterem Aufdampfen zusammen und schließen sich etwa bei einer Schichtdicke von 1 nm. Da die kritische Schichtdicke d_c bei einem Inselwachstum wesentlich höher liegt /147/, könnten die Abweichungen zwischen experimenteller und "van der Merwe-Kurve" bei kleinen Schichtdicken dadurch erklärt werden, daß hier Versetzungen möglicherweise erst in einem späteren Wachstumsstadium auftreten.

zu b)

Da Gold und Kupfer im festen Zustand vollständig mischbar sind, wäre aufgrund der relativ hohen thermischen Energie der auftreffenden Goldatome die Bildung einer oder mehrerer Legierungsschichten an der Grenzfläche Au/Cu denkbar /148/. In diesem Fall würde man ebenfalls eine Abnahme der mittleren Gitterkonstanten erwarten, da für dieses System in guter Näherung die Vegard'sche Regel gilt /149/. Diese besagt, daß die Erniedrigung der Gold-Gitterkonstanten proportional zur Zahl der eingebauten Kupferatome ist. Allerdings konnte eine merkliche Diffusion beider Komponenten ineinander bei Raumtemperatur mittels LEED- und AES-Messungen nicht nachgewiesen werden /136/.

4.2.4 Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen

Wie bereits erwähnt, standen zur Auswertung bezüglich der Kristallitgrößen bei den Filmen Nr. 4-8 und Nr. 11 nur die (111)-Beugungsreflexe zur Verfügung. Für diese Filme wurde daher die mittlere Kristallitgröße aus den Halbwertsbreiten mit der einfachen Scherrer'schen Gleichung (Gl. 25) unter Vernachlässigung von Gitterverzerrungen bestimmt (D_{111}^s -Werte in Tab. 6, Zeile 7).

Für alle übrigen Goldfilme war eine genauere Auswertung möglich, die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Aus der guten Übereinstimmung der D_{111}^s -Werte mit den extrapolierten D_{111}^e -Werten (Zeile 8 in Tab. 6) ist zu erkennen, daß Gitterverzerrungen bei allen Goldfilmen praktisch keine Rolle spielen.

Die detaillierte Linienprofilanalyse (siehe Kap. 3.1) soll am Beispiel der Filme Nr. 2 (System Au/Cu(111)/Si(111)), Nr. 10 (System Au/Si(111)) und Nr. 12 (System Au/Glas) näher erläutert werden. In Abb. 31 sind die gemessenen (111)-Beugungsprofile dieser drei Goldfilme gezeigt (durchgezogene Kurven). Zunächst ist eine Korrektur der gemessenen Profile bezüglich der instrumentellen Verbreiterung erforderlich. Als Eichprobe wurde zweckmäßigerweise der bereits früher erwähnte Gold-Einkristall, dessen (111)-Beugungsreflex in Abb. 5 dargestellt ist, verwendet. Die Bestimmung der physikalischen Linienbreiten β der jeweiligen Reflexe erfolgte zum einen durch Anwendung geeigneter Korrekturkurven und zum anderen direkt über die Fourier-Entfaltung (Kap. 3.1.2.2). Die entfalteten Profile sind in Abb. 31 gepunktet eingezeichnet.

Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen physikalischen Linienbreiten β (Halbwertsbreiten HB und Integrale Breiten IB) sind in Tab. 10 gegenübergestellt. In Spalte 3 sind die Näherungsfunktionen angegeben, welche die gemessenen Profile am besten beschreiben. Spalte 5 enthält die gemessenen Halb-

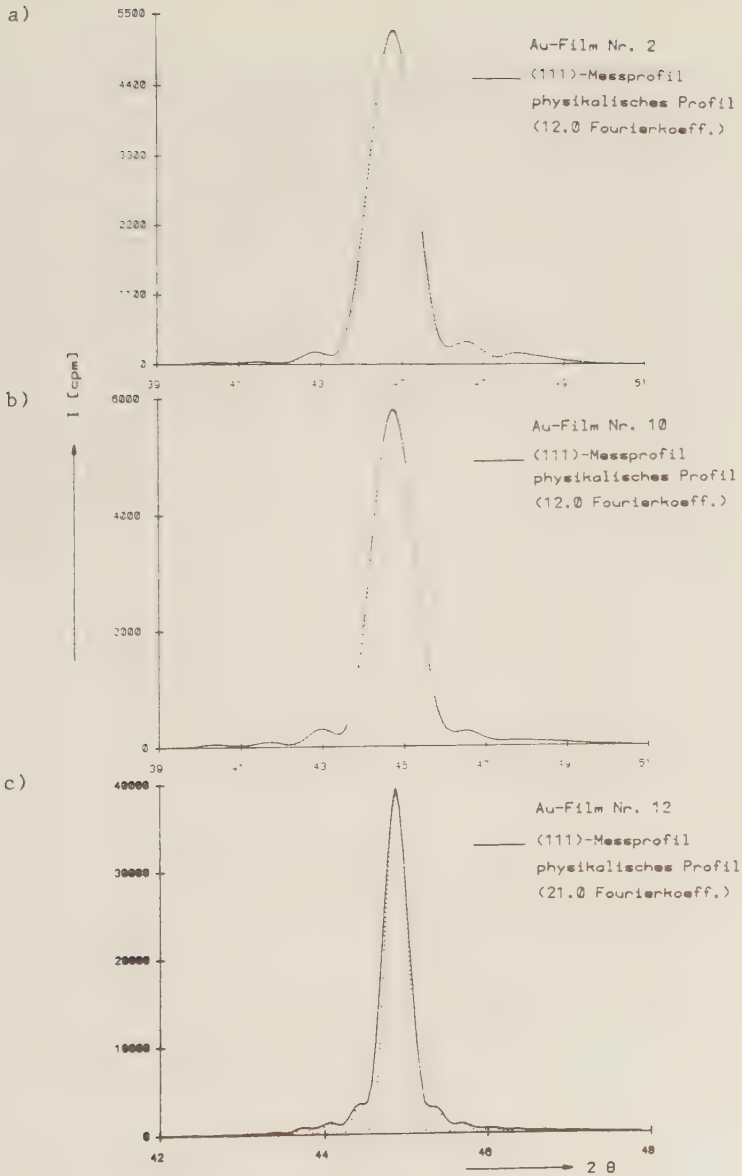


Abb. 31 (111)-Reflexprofile der Goldfilme Nr. 2, 10 und 12

Au-Film Nr.	Reflex	Profilform h(x)	Breite	B ₀	Näherungsmethoden		Fourier-Analyse
					B	β	β
2	(111)	Einkristall- Funktion	HB IB	1,31° 1,50°	1,30° 1,49°	1,24° 1,41°	1,26° 1,45°
	(222)	Gauß- Funktion	HB IB	1,90° 2,05°	1,86° 2,02°	1,77° 1,90°	1,86° 1,98°
10	(111)	Einkristall- Funktion	HB IB	1,25° 1,43°	1,24° 1,42°	1,18° 1,34°	1,23° 1,38°
	(222)	Gauß- Funktion	HB IB	1,86° 2,05°	1,81° 2,02°	1,72° 1,90°	1,82° 1,98°
12	(111)	Einkristall- Funktion	HB IB	0,36° 0,45°	0,34° 0,44°	0,28° 0,35°	0,31° 0,36°
	(222)	Einkristall- Funktion	HB IB	0,63° 0,74°	0,51° 0,65°	0,43° 0,52°	0,47° 0,53°

Tab. 10 Vergleich der über Näherungsmethoden und Fourier-Entfaltung berechneten physikalischen Linienbreiten β für die Goldfilme Nr. 2, 10 und 12

werts- bzw. Integrale Breiten der beobachteten Reflexprofile $h(x)$, wobei die Integralen Breiten B_o^{IB} direkt durch Integration mit Hilfe des Computerprogramms (siehe Anhang I) berechnet wurden. Die zum Vergleich mit einem Planimeter erhaltenen Breiten stimmten in allen Fällen gut damit überein. Für die Trennung der Ka_1 - und Ka_2 -Komponenten wurden die entsprechenden Korrekturkurven der Abb. 7 und 8 verwendet und so B ermittelt. Dabei kann für die Einkristall-Funktion näherungsweise die Korrekturkurve für die Gauß-Funktion verwendet werden. Die Korrekturkurven zur Bestimmung von β wurden gemäß der in Tab. 2 gezeigten Zusammenstellung ausgewählt unter der Berücksichtigung, daß sich die Ka_1 -Komponente des verwendeten Gold-Eichprofils durch eine Cauchy-Funktion beschreiben läßt (vgl. Abb. 9).

Ein Vergleich der Integralen Breiten β^{IB} , die nach den Näherungsmethoden und über die Fourier-Entfaltung berechnet wurden (Spalte 7 und 8) zeigt, daß beide weniger als 5 % voneinander abweichen. Für die Halbwertsbreiten ergeben sich etwas größere Unterschiede, im Fall des Goldfilms Nr. 12 z.B. 10 %.

Die anschließende Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen und mittleren Gitterverzerrungen erfolgte sowohl unter Anwendung der Extrapolationsmethode (Kap. 3.1.3.1) als auch der Warren-Averbach-Analyse (Kap. 3.1.3.2) und der Varianz-Methode (Kap. 3.1.3.3). Die erhaltenen Ergebnisse der Filme Nr. 2, 10 und 12 sind in Tab. 11 verglichen.

Bei der Extrapolationsmethode wurden die mittels der Fourier-Analyse erhaltenen physikalischen Linienbreiten β^{IB} und β^{HB} (Spalte 8 in Tab. 10) der (111)- und (222)-Reflexe gemäß Gl. 31 aufgetragen (Abb. 32). Die Beschreibung des Teilchengrößenprofils und des Spannungsprofils erfolgte durch Gauß-Funktionen, da diese am besten mit den Einkristall- bzw. Gauß-Profilen der physikalischen Linienprofile im Einklang stehen.

Wie aus Tab. 11, Spalte 5 und 6 zu entnehmen ist, stimmen die aus den Integralen Breiten bzw. Halbwertsbreiten berech-

Au-Film Nr.	$I_P(x)$	$I_S(x)$	Extrapolationsmethode					Warren-Aver- bach-Analyse		Varianz- Analyse	Zwillings- stapelfehler- Wahrscheinlich- keit β
			Auswertung nach	$\overline{D}_{111}^{IB}$ [nm]	$\overline{D}_{111}^{HB}$ [nm]	$\frac{-IB}{\epsilon} \times 10^{-3}$	$\frac{-HB}{\epsilon} \times 10^{-3}$	$\frac{-WA}{D_e}$ [nm]	$\frac{\sqrt{\epsilon_L}}{D_e} \times 10^{-3}$		
2	Gauß- Fkt.	Gauß- fkt.	Gl. 31	7,8	7,9	0	0	7,5	2,2	-	$0,025 \pm 0,005$
10	Gauß- Fkt.	Gauß- Fkt.	Gl. 31	8,1	8,1	0	0	8,2	2,3	7,3	$0,007 \pm 0,003$
12	Gauß- Fkt.	Gauß- Fkt.	Gl. 31	31,0	32,5	0	0	30,0	0,8	22,5	0

Tab. 11 Mittlere Kristallitgrößen und nicht-einheitliche Gitterverzerrungen der Goldfilme
Nr. 2, 10 und 12

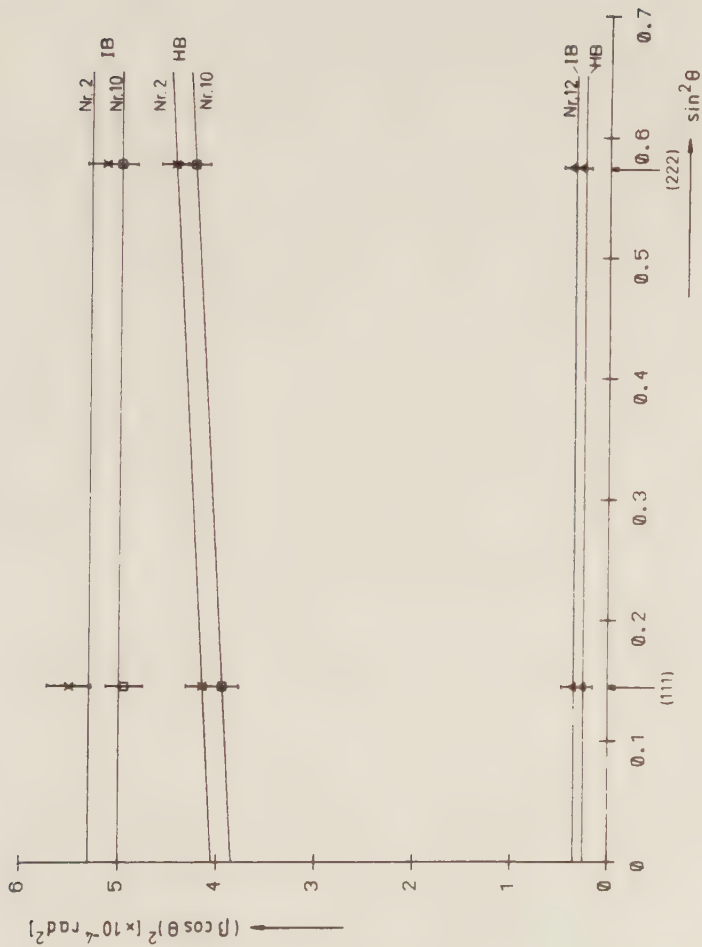


Abb. 32 Linienbreitenanalyse der Goldfilme Nr. 2, 10 und 12 (gemäß Gl. 31)

neten mittleren Kristallitgrößen $\overline{D}_{111}$ sehr gut überein. Die aus den Steigungen der Geraden von Abb. 32 bestimmten mittleren nicht-einheitlichen Gitterverzerrungen $\overline{\epsilon}$ sind unter Berücksichtigung der begrenzten Genauigkeit bei der Linienbreitenanalyse vernachlässigbar gering.

Die entsprechenden Auftragungen zur Auswertung nach der Warren-Averbach-Linienprofilanalyse (Kap. 3.1.3.2) sind für die Filme Nr. 2, 10 und 12 jeweils in den Abb. 33, 34 und 35 dargestellt. Die daraus abgeleiteten mittleren effektiven Teilchengrößen $\overline{D}_e(111)$ und die mittleren Gitterspannungen $\overline{\epsilon}_L$ für diese Filme finden sich in Tab. 11, Spalte 9 und 10. Sowohl bei dem auf die Kupferfilm-Unterlage aufgedampften Goldfilm Nr. 2 als auch bei dem auf das Si(111)-Substrat aufgedampften Goldfilm Nr. 10 treten Abweichungen von der $F_r^P(L)$ vs. L-Geraden bei kleinen Längen L auf, wie aus Abb. 33b und 34b ersichtlich ist. Dieser "Höcker" wird offenbar dadurch verursacht, daß die ersten Fourierkoeffizienten $F_r(L)$ des (222)-Reflexes über den entsprechenden Fourierkoeffizienten des (111)-Reflexes liegen, was zu einer nach Gl. 39 physikalisch nicht begründbaren positiven Steigung der $F_r(L)$ vs. h_o^2 -Geraden führt. Der normale Geradenverlauf im Anfangsbereich der $F_r^P(L)$ vs. L-Auftragung kann erhalten werden, wenn bei kleinen L-Werten nur die Fourierkoeffizienten des (111)-Reflexes berücksichtigt werden, wie dies die gestrichelte Gerade in den Abb. 33b und 34b andeutet.

Um die in Kap. 3.1.3.2 als Ursache dieses "Hook-Effektes" diskutierte Unterschätzung der Profilfläche zu überprüfen, wurde das Untergrund-Niveau des (222)-Reflexes weiter abgesenkt und der Fourierbereich erweitert. Dies führte jedoch nur zu einer geringfügigen Absenkung der (222)-Fourierkoeffizienten, so daß experimentelle Fehler als alleinige Ursache dieses Effektes ausgeschlossen werden können.

Der von WILKENS /90/ aufgrund von Modellrechnungen an einem Kristall mit statistisch verteilten Versetzungen postulierte "versetzungsbedingte Höcker" könnte eine Erklärung für die

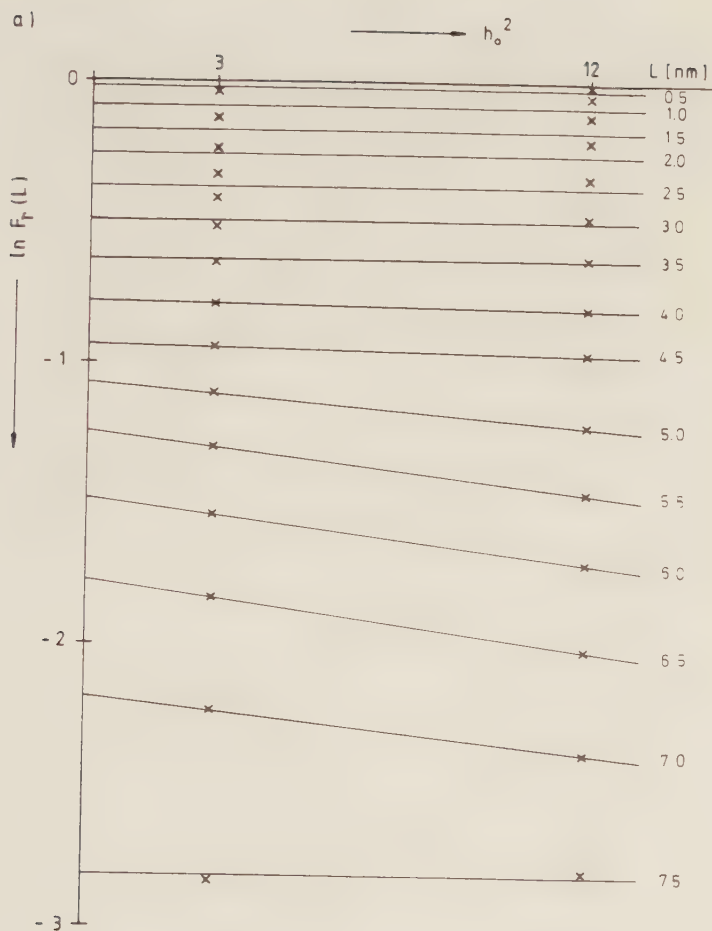


Abb. 33 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 2
a) Auftragung gemäß Gl. 39

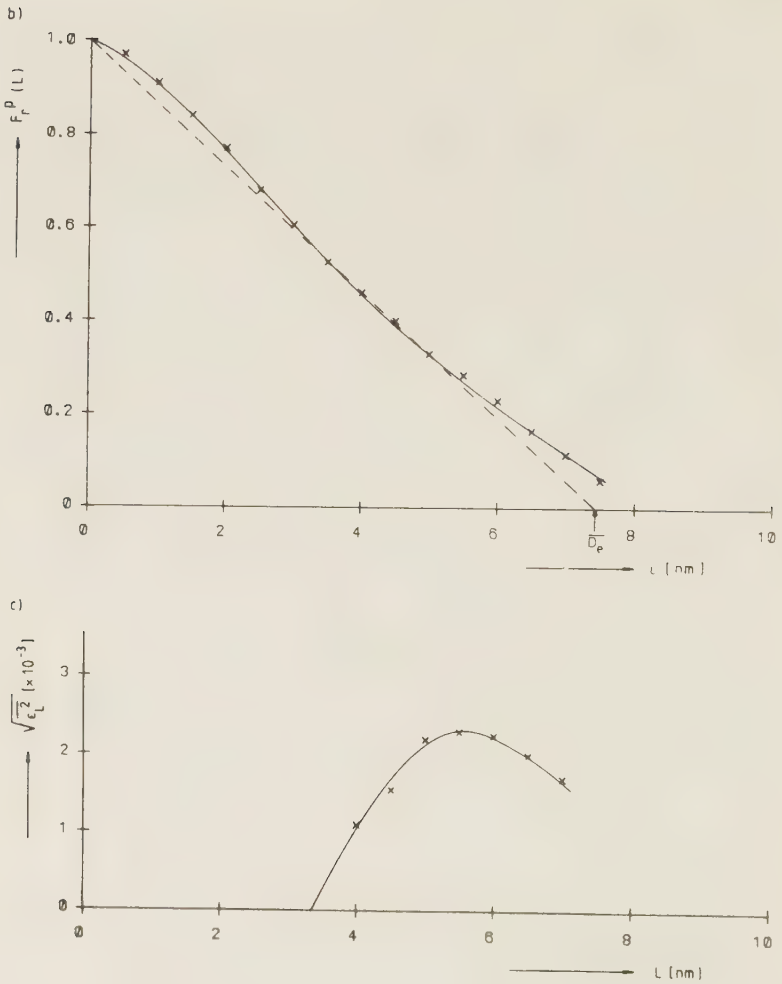


Abb. 33 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 2

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\overline{\epsilon_L}$ von der Länge L

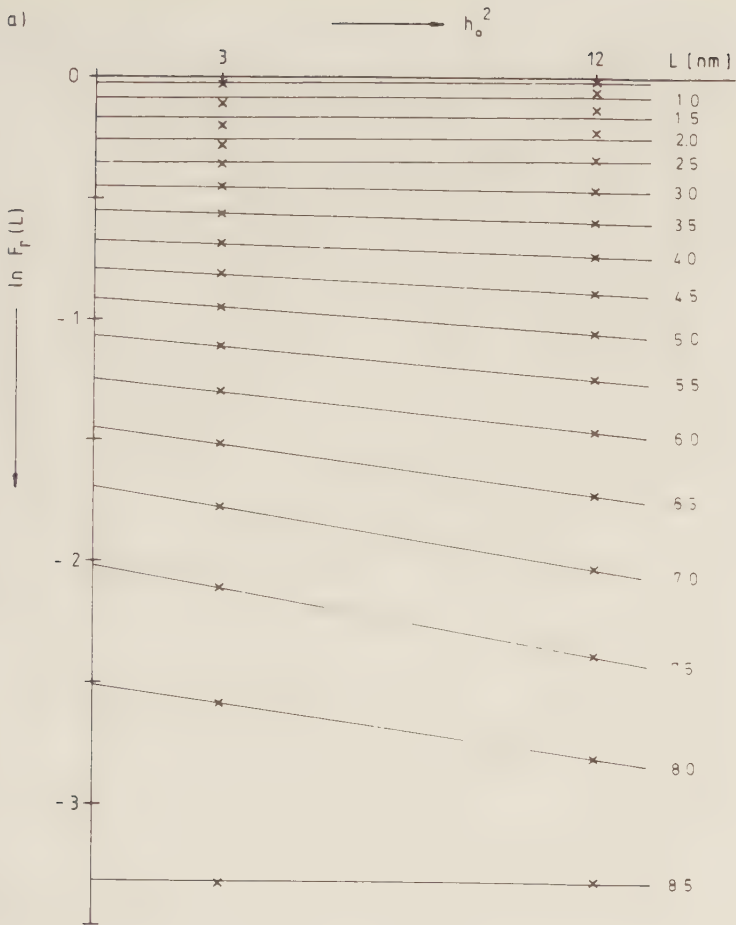


Abb. 34 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 10

a) Auftragung gemäß Gl. 39

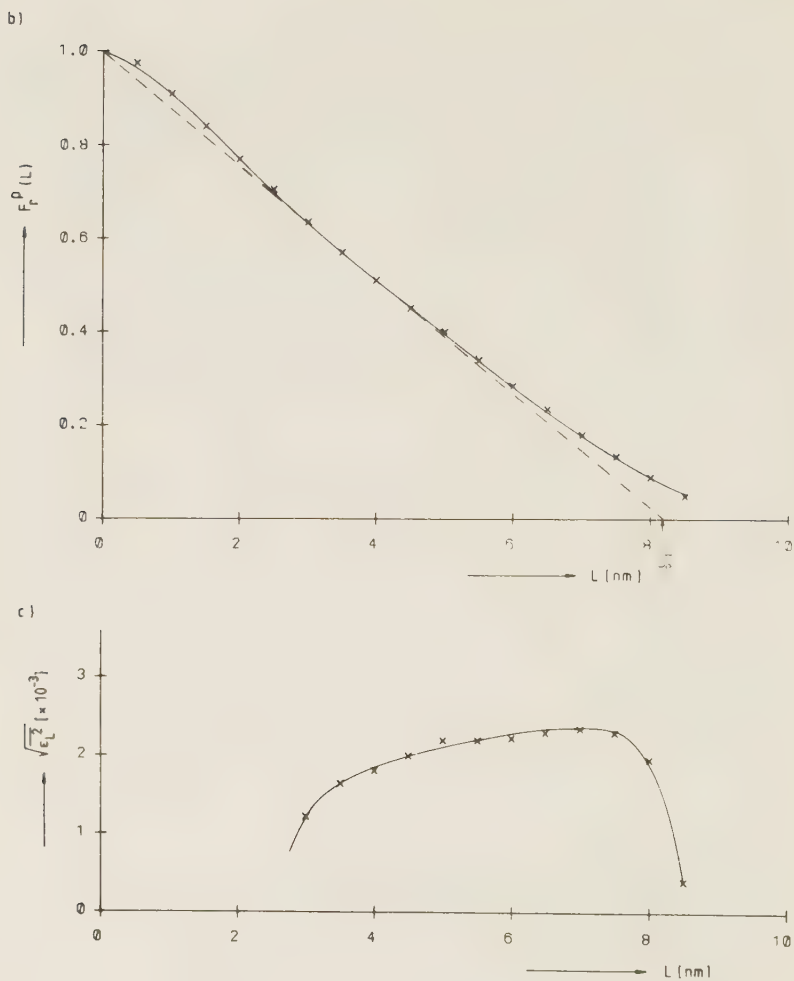


Abb. 34 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 10

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\overline{\epsilon_L^2}$ von der Länge L

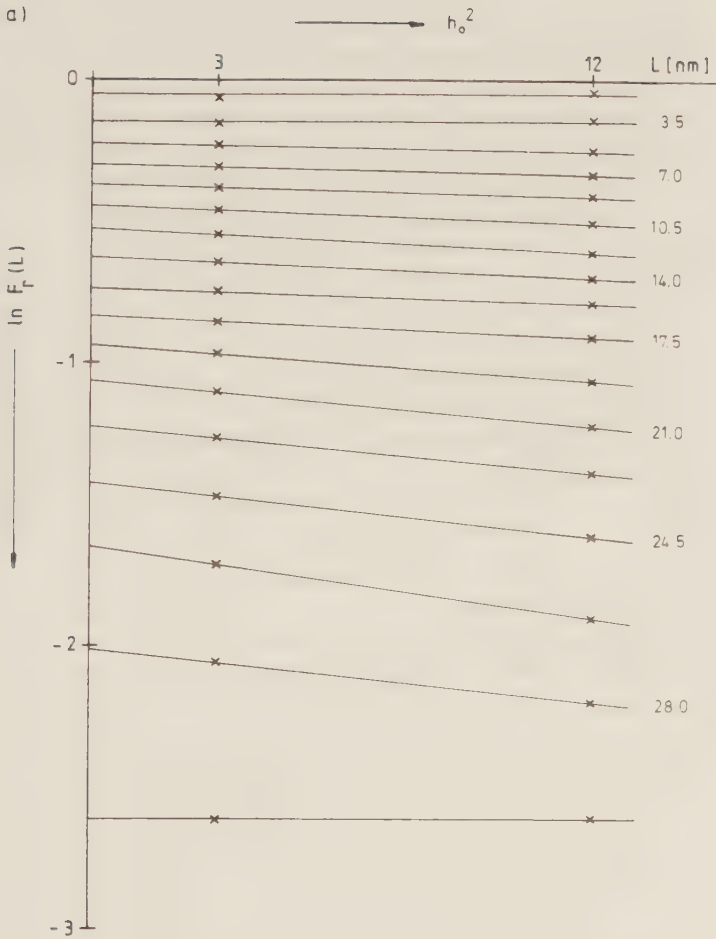


Abb. 35 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 12

a) Auftragung gemäß Gl. 39

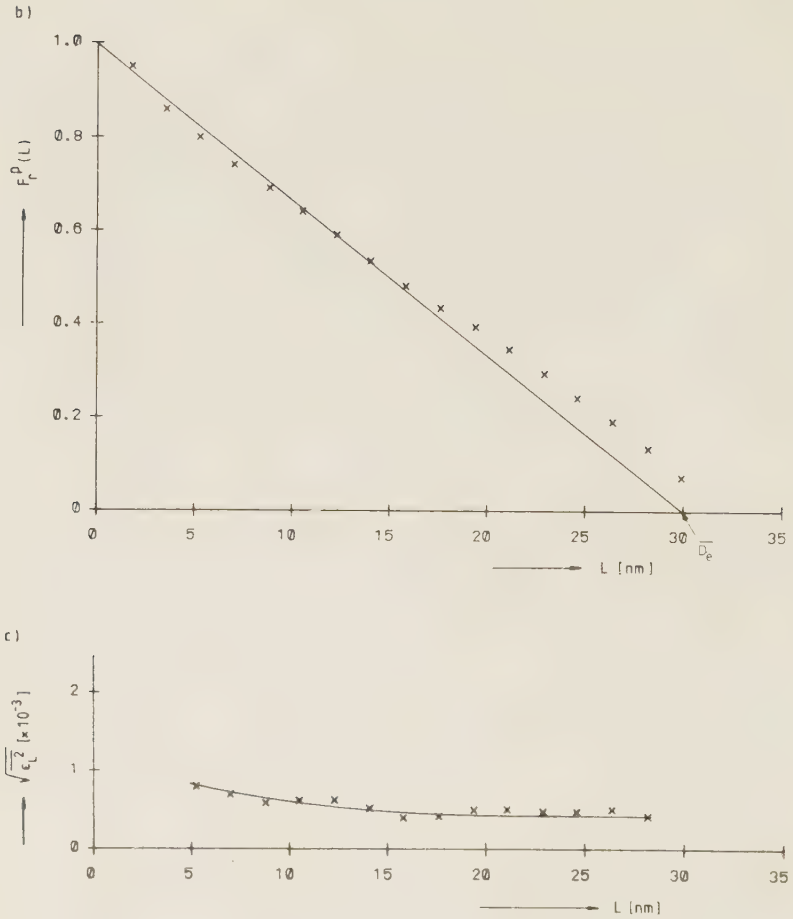


Abb. 35 Warren-Averbach-Analyse von Goldfilm Nr. 12

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\overline{\epsilon_L}$ von der Länge L

hier beobachteten Abweichungen sein, da Linienversetzungen im Schichtsystem Au/Cu(111) elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden konnten /145/. Außerdem läßt sich ein Zusammenhang zwischen den Linienversetzungen und der Bildung von Stapelfehlern ableiten /150/. Die Zwillingsstapelfehler-Wahrscheinlichkeit β wurde gemäß Gl. 49 aus den physikalischen Linienprofilen abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 11, Spalte 13 eingetragen. Sie nimmt in der Reihe Au/Cu(111)/Si(111) - Au/Si(111) - Au(getempert)/Glas ab, in der gleichen Reihenfolge nimmt auch das Ausmaß des "Höckers" in den $F_r^P(L)$ vs. L-Kurven ab (siehe Abb. 33b - 35b). Ebenso deuten die in Abb. 33c und 34c dargestellten Abhängigkeiten der mittleren Gitterspannungen von der Länge L bei den Filmen Nr. 2 und 10 auf lokale Verzerrungen im Gitter hin, die durch Stapelfehler verursacht werden können. Bei dem getemperten Goldfilm auf Glas ergibt sich demgegenüber, abgesehen vom Anfangsbereich, eine über die Länge L konstante Gitterverzerrung (siehe Abb. 35 c).

Die in Tab. 11 eingetragenen Gitterspannungswerte ϵ_L geben, wie bereits beschrieben, nur den Anteil wieder, der von nicht-einheitlichen Spannungen verursacht wird, da bei der Warren-Averbach-Analyse eine Linienverschiebung zwischen Meß- und Eichprofil nicht berücksichtigt wurde (siehe Kap. 3.1.3.2). Sie sind daher nicht mit den aus den Gitterkonstantenänderungen bestimmten Werten (Tab. 9 in Kap. 4.2.3) vergleichbar.

Die Varianzen wurden ebenfalls für die gleichen drei Filme gemäß Gl. 46 ausgewertet. In Tab. 12 sind die über den jeweiligen Winkelbereich σ der Fourier-Analyse mit Hilfe des Computer-Programms in Anhang I berechneten Varianzen $W(2\theta)$ angegeben. Daraus kann entnommen werden, daß die Additivitätsregel der Varianzen (Gl. 42) in jedem Fall sehr gut erfüllt ist, so daß im Prinzip zur Bestimmung der Varianz $W_F(2\theta)$ des physikalischen Profils keine Fourier-Entfaltung erforderlich ist.

Tab. 12 Gemäß Gl. 4 berechnete Varianzen $W(2\theta)$ der Goldfilme Nr. 2, 10 und 12 und des Gold-Eichkristalls

Film Nr.	Reflex	σ [$^\circ(2\theta)$]	$W_G(2\theta)$ [grd^2]	$W_H(2\theta)$ [grd^2]	$W_F' = W_H - W_G$ [grd^2] (Gl. 42)	$W_F(2\theta)$ [grd^2]
2	(111)	11,0	-	0,967	0,935	0,936
	(222)	6,4		0,712	0,676	0,687
10	(111)	11,6	-	0,924	0,892	0,893
	(222)	6,6		0,753	0,717	0,717
12	(111)	6,3	-	0,188	0,156	0,161
	(222)	4,5		0,211	0,175	0,182
Au-Eichprofil	(111)	3,0	0,032	-	-	-
	(222)	1,5	0,036			

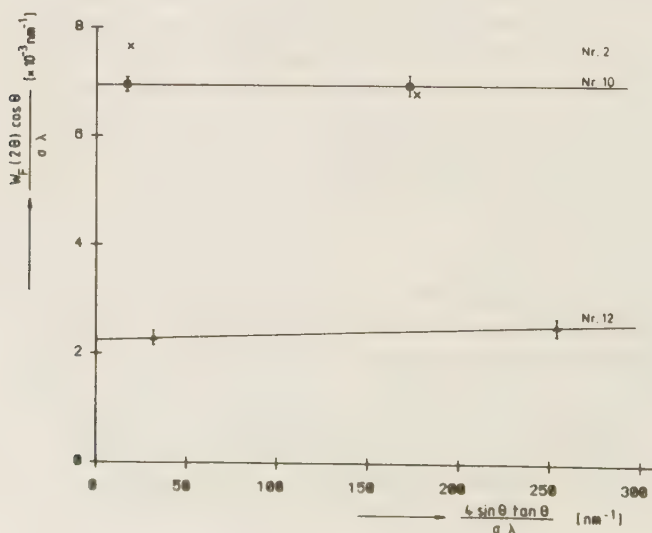


Abb. 36 Varianz-Auftragungen gemäß Gl. 46 für die Goldfilme Nr. 2, 10 und 12

Die Auftragung der Zahlenwerte aus Tab. 12 gemäß Gl. 46 zeigt Abb. 36. Die aus den Geraden erhaltenen Teilchengrößen und Gitterspannungen sind in Tab. 11, Spalte 11 und 12 eingetragen. Im Vergleich zur Linienbreitenanalyse und zur Warren-Averbach-Analyse liefert die Varianz-Analyse wesentlich kleinere Werte für die Teilchengrößen, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde /96/. Für den Goldfilm Nr.2 erhält man allerdings eine Gerade mit negativer Steigung, was nach Gl. 46 nicht zulässig ist. Vermutlich ist auch hierfür wieder die relativ hohe Stapelfehlerdichte in diesem Film verantwortlich.

Ein zusammenfassender Vergleich der drei auf verschiedenen Unterlagen aufgedampften Goldfilme liefert im wesentlichen folgende Ergebnisse:

- Alle Goldfilme bestehen nur aus einer einzigen Kristallitlage, weil die mittlere Kristallitgröße etwa der Schichtdicke entspricht.
- In allen Goldfilmen liegen nur geringe nicht-einheitliche Gitterverzerrungen vor. Offensichtlich ist die Warren-Averbach-Analyse die empfindlichste Methode zum Nachweis dieser Verzerrungen. Bei den beiden anderen diskutierten Verfahren liegen die Verzerrungen im Bereich der Nachweisgrenze.
- Stapelfehler liegen hauptsächlich bei den auf den Kupferfilm-Substraten aufgedampften Goldfilmen vor. Dies führt offensichtlich zu überraschenden Effekten bei allen drei Auswertverfahren, so daß hier für die Zukunft eine entsprechende Erweiterung der Theorien dringend erforderlich erscheint.
- Die Varianz-Analyse liefert im Vergleich zu den anderen Methoden gewisse Abweichungen in den Ergebnissen. Möglicherweise spielt bei Reflexprofilen mit Nebenmaxima der gewählte Meßbereich, über den die Varianz berechnet wird, eine entscheidende Rolle (siehe Kap. 3.1.3.3).

In der Literatur liegen nur wenige mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmte Spannungswerte an dünnen Goldfilmen vor, welche zu einem Vergleich mit den hier gefundenen herangezogen werden können. In Tab. 13 sind einige Literaturwerte unter Angabe der experimentellen Herstellungsbedingungen und der Auswertmethode für die Systeme Au/Glas, Au/Cu(111) und Au/Si(111) angegeben.

Man erkennt, daß die beobachteten Spannungen trotz der unterschiedlichen Herstellungsbedingungen durchaus eine vergleichbare Größenordnung aufweisen.

Tab. 13 Literaturangaben über nicht-einheitliche Gitterverzerrungen $\bar{\epsilon}$ von Goldfilmen, ermittelt über Linienprofilanalyse der Röntgenbeugungsreflexe

System	Schichtdicke d^{Au} [nm]	Herstellungs- bedingungen	$\bar{\epsilon}$ [$\times 10^{-3}$]	Auswert- verfahren	Autoren
Au/Glas	15	Aufdampfen: RT Temperung: 1/2 h bei 500°C	1,0	Linienbrei- tenanalyse (IB)	/75/
Au/Glas	10	Aufdampfen: RT Aufdampfgeschw. 50 nm/min	1,5	Single- Line-Analyse nach Smith /151/	/152/
Au/Glas	270	Aufdampfen: 80 K	12	Linienbrei- tenanalyse (IB)	/73/
Au/Cu(111)	10	elektrolytisch abgeschieden	1,7	Warren- Averbach- Analyse	/134/
Au/Si(111)	40	Aufdampfen: RT Aufdampfgeschw. 1 nm/min	0	Linienbrei- tenanalyse	/26/

4.2.5 Rauigkeiten

Die Analyse der Rauigkeit der Filme erfolgte nach der in Kap. 3.1.4 eingeführten Methode der Intensitätsanalyse der Nebenmaxima der (111)-Beugungsprofile und ist daher auf Filme mit Schichtdicken $d > 5$ nm beschränkt. Als repräsentative Beispiele wurden wieder die Goldfilme Nr. 2, 10 und 12 (siehe Tab. 6) untersucht.

Die Nebenmaxima der in Abb. 31 gezeigten (111)-Beugungsreflexe sind in Abb. 37 noch einmal in vergrößertem Maßstab dargestellt (durchgezogene Kurve I). Wegen der Überlagerung des Kupfer(111)-Reflexes mit den Linienausläufern beim Goldfilm Nr. 2 und des asymmetrischen Einflusses der Zwillingsstapelfehler auf die (111)-Reflexprofile der Goldfilme Nr. 2 und 10 werden jeweils nur die Nebenmaxima, die sich auf der Seite zu niedrigeren Beugungswinkeln hin befinden, für eine quantitative Auswertung herangezogen.

Die Auswertung der Nebenmaxima-Intensitäten mittels Gl. 56 ergibt die in Tab. 14 für die Kurven I eingetragenen Intensitäten für das 1., 2. und 3. Nebenmaximum (Spalte 7-9). Die prozentualen Angaben in Spalte 4-6 beziehen sich dabei jeweils auf die Maximalintensität I_0 des Hauptpeaks. Zur Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung wurden die entsprechenden Intensitätswerte auch aus den mit Hilfe der STOKES-Methode entfalteten physikalischen Linienprofilen, welche in Abb. 37 gepunktet eingetragen sind (Kurve II), entnommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 jeweils unter der Bezeichnung "II" angegeben. Für beide Kurven I und II erhält man damit aus Abb. 16 die relative Rauigkeit r der Filme, wobei über die aus den verschiedenen Nebenmaxima bestimmten Rauigkeiten gemittelt wurde. Die Rauigkeitswerte der 8 nm dicken Filme Nr. 2 und 10 sind in beiden Fällen praktisch identisch, da die instrumentelle Verbreiterung hier nur geringe Auswirkungen auf die Intensität der Nebenmaxima hat. Wie aus Abb. 37c zu ersehen ist, führt dieser

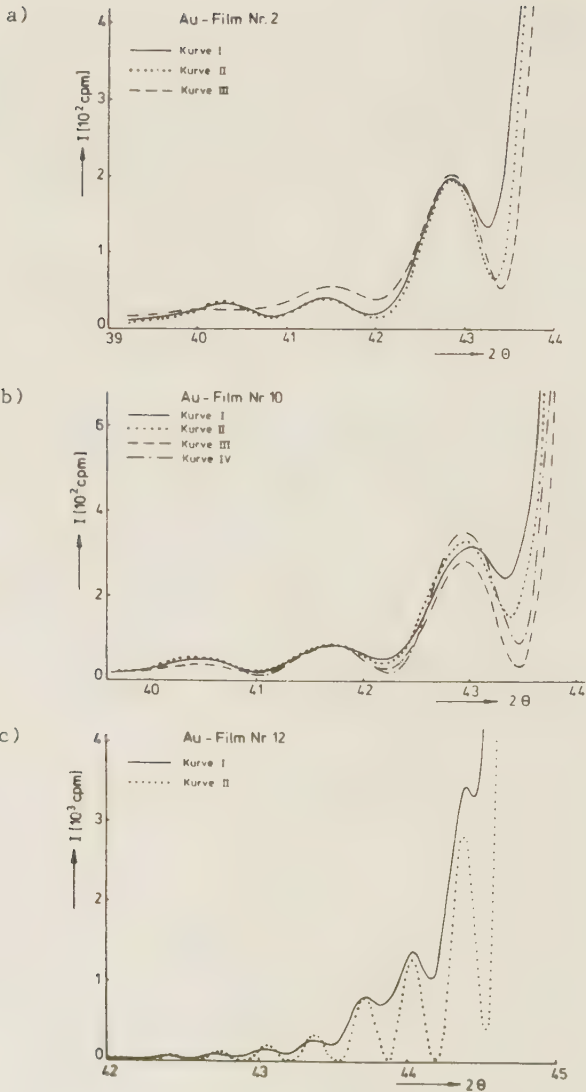
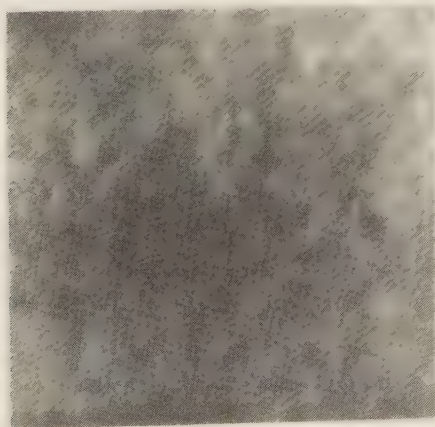


Abb. 37 Nebenmaxima der (111)-Beugungsreflexe der Goldfilme Nr. 2, 10 und 12
(Erklärung der Kurven siehe Text)

Tab. 14 Rauigkeitswerte der Goldfilme Nr. 2, 10 und 12

Film Nr.	Schicht- dicke d [nm]	Kurve in Abb. 37	I ₁	I ₂	I ₃	J ₁	J ₂	J ₃	r	δ
			[%]	[%]	[%]				[%]	[nm]
			(gemessen)			(nach Gl.56)				
2	8	I	3,4	0,5	-	0,73	0,29	-	15	1,2
		II	3,5	0,6	-	0,75	0,36	-	14	
10	8	I	4,0	0,8	0,4	0,84	0,47	0,41	10	0,8
		II	4,1	0,9	0,4	0,87	0,53	0,49	9	
12	32	I	6,0	1,7	1,2	1,3	1,0	1,8	-	-
		II	7,4	3,4	2,0	1,6	2,0	2,4	-	



1000 nm

Abb. 38 REM-Aufnahme von Goldfilm Nr. 12 (30 000 fach)
(System Au/Glas, getempert, $d_{Au} = 32$ nm)

Einfluß bei dem 32 nm dicken getemperten Goldfilm Nr. 12 zu einer beträchtlichen Zunahme der Nebenmaxima-Intensitäten.

Für Film Nr. 2 ergibt sich eine Rauigkeit von 15 %, was nach Gl. 55 bei einer mittleren Schichtdicke von 8 nm einer mittleren Variation der Schichtdicke $\delta = 1,2$ nm, d.h. einer mittleren Stufenhöhe von 5 Atomlagen ($b_{111}^{\text{Au}} = 0,235$ nm) entspricht. Bei Film Nr. 10 (System Au/Si(111)) berechnet man eine Rauigkeit von 10 %, was hier einer Variation $\delta = 0,8$ nm entspricht.

Im Gegensatz dazu zeigt der auf die Glasunterlage aufgedampfte und getemperte Goldfilm Nr. 12 auf jeder Seite des Hauptpeaks 7 bis 8 eindeutig nachweisbare Nebenmaxima (siehe Abb. 31c), die auf einen nahezu monoatomar glatten Film schließen lassen /122/. Beispiele für das Auftreten einer größeren Zahl von Nebenmaxima bei getemperten dünnen Goldfilmen auf Glasunterlagen finden sich auch bei anderen Autoren /8,75,123,153/.

Die quantitative Auswertung des Films Nr. 12 ergab nun, daß die gemessenen Intensitäten der Nebenmaxima (Kurve I in Abb. 37c) höher liegen, als nach der Theorie selbst für einen ideal glatten Film erlaubt ist (vergl. Tab. 5 in Kap. 3.1.4). Eine Rauigkeit kann deswegen in Tab. 14 nicht angegeben werden. Wie eine genauere Betrachtung zeigt, würde man normale Rauigkeitswerte erhalten, wenn das Hauptmaximum um etwa den Faktor zwei höher läge. Es liegt daher nahe, diese Diskrepanz zwischen theoretisch zu fordernden und experimentell beobachteten I_0 -Werten auf die nicht ausreichende Ausrichtung der (111)-Textur des Goldfilms Nr. 12 zurückzuführen. Eine genaue Analyse ergab, daß das Hauptmaximum dieser Textur um ca. $1,0^\circ$ aus der Normalenrichtung herausgedreht war. Diese Verkipfung war jedoch zu gering, um sie in Abb. 25 verdeutlichen zu können. Andererseits reicht sie aus, um zu bewirken, daß beim Hauptmaximum ein erheblicher Anteil der geneigten (111)-Netzebenen nicht zum Signal beiträgt,

während diese Ebenen bei den Nebenmaxima erneut in Reflektionsstellung gelangen. Es bleibt daher festzuhalten, daß bei einer quantitativen Auswertung der Rauigkeiten sichergestellt sein muß, daß die (111)-Netzebenen tatsächlich symmetrisch zur Filmnormalen ausgerichtet sind, wie es für die Einkristallfilme normalerweise der Fall ist.

Die theoretischen Kurven gemäß Gl. 54 mit $r = 15\%$ für Film Nr. 2 bzw. $r = 10\%$ für Film Nr. 10 sind jeweils in den Abb. 37a bzw. 37b gestrichelt eingetragen (Kurven III). Ein Vergleich der physikalischen Profile (Kurven II) dieser Filme mit den jeweiligen theoretischen Kurven ergibt für Film Nr. 10 mit Ausnahme des Bereiches in der Umgebung des ersten Nebenmaximums relativ gute Übereinstimmung, bei Film Nr. 2 zeigen sich etwas größere Diskrepanzen im gesamten Verlauf. Die Abweichungen können durch die asymmetrische Verbreiterung, die durch Zwillingsstapelfehler hervorgerufen wird, erklärt werden (siehe Tab. 11). Eine quantitative Berücksichtigung des Zwillingsfehlereinflusses wäre ein notwendiges Ziel für die Erweiterung der Theorie. In Ermangelung geeigneter Ansätze hierfür soll für das Beispiel des Films Nr. 10 als erster Ansatz eine symmetrische, gaußförmige Linienform zur Beschreibung der Gitterfehler angenommen werden /27,68/. Eine nochmalige Entfaltung des physikalischen Linienprofils mit einem Gaußprofil der Halbwertsbreite $2\theta = 0,4^\circ$ führt zu der strich-punktierten Kurve IV in Abb. 37b. Obwohl eine bessere Annäherung an die für $r = 10\%$ berechnete Kurve III zu erkennen ist, muß zur quantitativen Deutung der immer noch vorhandenen Abweichungen des 1. Nebenmaximums von der theoretischen Kurve III offensichtlich ein asymmetrisches Gitterfehlerprofil berücksichtigt werden.

Um unmittelbare Informationen über die Struktur der gleichen Goldfilme zu erhalten, wurden Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Autoscan 50 (ETEC), sowie mit einem Transmissionselektronenmikroskop TEM 400 (Philips)

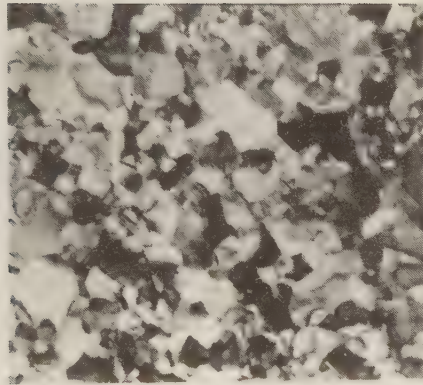
durchgeführt ⁺⁾ . Zunächst soll der auf die Glasunterlage aufgedampfte und getemperte Goldfilm Nr. 12 betrachtet werden.

Aus der in Abb. 38 gezeigten REM-Aufnahme ist zu entnehmen, daß die Oberflächenstruktur dieses Films nicht aufgelöst werden kann. Das Auflösungsvermögen, welches durch den Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt wird, beträgt hier etwa 20 nm.

Für eine direkte Durchstrahlung wurde der Film von der Glasunterlage abgehoben und mit dem TEM untersucht. Die Abb. 39 und 40 zeigen die erhaltenen Aufnahmen in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Man erkennt ein dichtes Kristallgefüge mit sehr unterschiedlichen lateralen Abmessungen der einzelnen Kristallite und klar abgezeichneten Korngrenzen. Die laterale Ausdehnung der größten Kristallite beträgt etwa 300 nm, die der kleinsten etwa 50 nm. Da durch eigene Texturuntersuchungen (Kap. 4.2.2) und durch Elektronenbeugung (siehe Abb. 26) an diesem Film eine (111)-Fasertextur nachgewiesen wurde, erscheint der gute Bildkontrast zunächst überraschend. Die dunkel erscheinenden Kristallite besitzen z.B. Netzebenen, die in Bragg'scher Reflektionsstellung zum Primärstrahl liegen /154/, geringe Verkippungen zwischen den einzelnen Kristalliten um weniger als 1° können wegen der kleinen Wellenlänge des Elektronenstrahls jedoch bereits einen Kontrastumschlag von dunkel nach hell bewirken. Da aus der Texturmessung eine mittlere Kristallitverkippung von $2,6^\circ$ nachgewiesen wurde (siehe Tab. 7 in Kap. 4.2.2), wird die fast gleichmäßige Verteilung von dunklen und hellen Kristalliten verständlich.

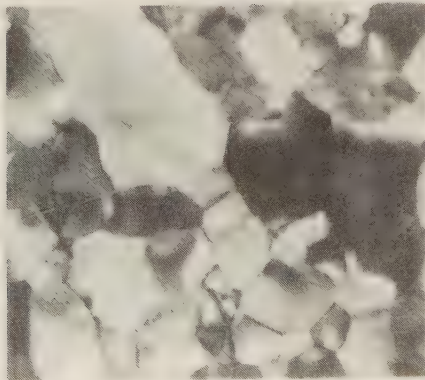
Aus den Röntgenbeugungsprofilen des Goldfilms Nr. 12 wurde wegen des Auftretens der stark ausgeprägten Nebenmaxima auf

⁺⁾ Frau Burkhard, Institut für Werkstoffwissenschaften IV, sei für die REM-Aufnahmen, und nochmals Herrn Puppel, Institut für Werkstoffwissenschaften I, für die Untersuchungen mit dem TEM-Mikroskop herzlich gedankt.



1000 nm

Abb. 39 TEM-Aufnahme von Goldfilm Nr. 12 (36 000 fach)



200 nm

Abb. 40 TEM-Aufnahme von Goldfilm Nr. 12 (100 000 fach)

eine nahezu einheitliche Kristallitgröße *s e n k r e c h t* zur Filmebene geschlossen, während aus den TEM-Aufnahmen eine sehr unterschiedliche Ausdehnung *p a r a l l e l* zur Filmoberfläche deutlich wird. Um diesen Punkt zu spezifizieren, wurde ein durchstrahlbarer Oberflächenabdruck des gleichen Films hergestellt. Die TEM-Aufnahme dieses Oberflächenabdruckes ist in Abb. 41 in der gleichen Vergrößerung wie in Abb. 40 dargestellt. Man erkennt daraus, daß die in der direkten Durchstrahlung des Films zu erkennenden Korngrenzen (siehe Abb. 40) im Oberflächenabdruck nicht zu beobachten sind. Dies bedeutet, daß der getemperte Goldfilm Nr. 12 tatsächlich sehr glatte Begrenzungsflächen aufweisen muß. Die leicht raue Struktur des Oberflächenbildes in Abb. 41 wird wahrscheinlich durch die Feinstruktur des zur Präparation des Oberflächenabdruckes notwendigen Kohle/Platin-Films verursacht.

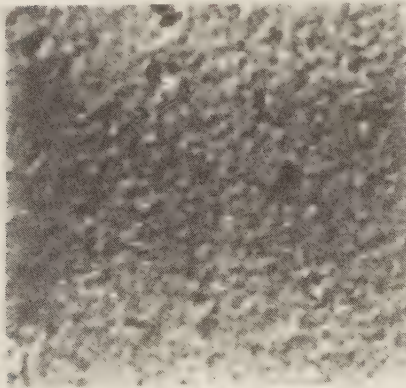
Zur vergleichenden Untersuchung des Goldfilms Nr. 10 des Systems Au/Si(111) konnte eine direkte TEM-Messung nicht durchgeführt werden, da sich der Film wegen der sehr starken Haftung an der Silicium-Unterlage nicht ablösen ließ. Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ergab analog zum System Au/Glas keine Strukturierung des Oberflächenbildes.

Die TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes des Films Nr. 10 zeigt Abb. 42. Im Vergleich zu Abb. 41 ist eine rauhere Oberfläche zu erkennen, wobei die lateralen Abmessungen der einzelnen Körner zu ungefähr 10-20 nm abgeschätzt werden können. Da dieser Film nicht getempert wurde und die mittlere Schichtdicke 8 nm beträgt, scheint die Rauigkeit des Films durch unterschiedlich große Kristallite verursacht zu werden. Genauere Aussagen über die Abmessungen der Körner lassen sich aus Abb. 42 jedoch nicht ableiten.



200 nm

Abb. 41 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes von Goldfilm Nr. 12 (100 000 fach)



200 nm

Abb. 42 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes von Goldfilm Nr. 10 (100 000 fach)
(System Au/Si(111), $d_{\text{Au}} = 8 \text{ nm}$)

4.3 Das System Pd/Ag(111)/Si(111)

4.3.1 Übersicht

In Tab. 15 sind die untersuchten Filme des Systems Pd/Ag(111)/Si(111) (Filme Nr. 13-18), sowie zwei ohne die Silberschicht aufgedampfte Palladiumfilme (Filme Nr. 19 und 20) mit ihren Schichtdicken und Herstellungsbedingungen zusammengestellt.

Bei den Filmen Nr. 13 und 14, sowie bei Film Nr. 19 wurde das Silicium(111)-Substrat wie in früheren Arbeiten mit Gold "vordotiert", bevor mit Silber bzw. Palladium bedampft wurde. Da sich herausstellte, daß eine "Vordotierung" der Siliciumträger mit Gold die Rauigkeit der Silberfilme erhöht, wurde bei den Filmen Nr. 15-18 auf eine Vordotierung verzichtet. Allerdings muß dann die Schichtdicke der Silberfilme erhöht werden, um die störenden Nebenmaxima zu eliminieren. Im System Pd/Si(111) wurde Film Nr. 20 zum Vergleich mit Film Nr. 19 ebenfalls ohne Vordotierung der Silicium-Substrate hergestellt.

Um eine denkbare Silicidbildung zwischen Palladium und dem Silicium-Substrat trotz der dazwischenliegenden Silberschicht zu untersuchen, wurden die Filme Nr. 13 und 15 bei höheren Temperaturen getempert. Film Nr. 13 wurde wie üblich bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend mit dem Großwinkelgoniometer untersucht, dann zwei Stunden lang bei etwa 200° C im UHV getempert und nochmals bei Raumtemperatur vermessen. Abweichend davon wurde Film Nr. 15 im Anschluß an die schichtweise Bedampfung mit 14 nm Silber und 12 nm Palladium mittels Aufheizung des Silicium-Trägerkristalls zwei Stunden lang bei etwa 500°C getempert.

System	Pd/Ag(111)/Si(111)										Pd/Si(111)	
	Film Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20			
Ag-Schichtdicke d_{SDM}^{Ag} [nm]		15,0	18,0	14,0	45,0	16,0	25,0	-	-			
Pd-Schichtdicke d_{SDM}^{Pd} [nm]		19,0	12,5	12,0	5,0	5,0	4,0	13,0	12,5			
Au-Dotierung von Si		+	+	-	-	-	-	+	-			
Aufdampfgeschwindigkeit von Pd nm/min			1,0			0,6						0,8
Restgasdruck beim Bedampfen Torr					$2 \cdot 10^{-9}$							$2 \cdot 10^{-9}$
Temperaturtemperatur °C		200 ⁺)	-	500		-						-
mittlere Kristallitgrößen [nm]	D_{111}^s	14,5	11,6	35,0	5,5	5,0	4,5	10,0	9,2			
	D_{111}^e	14,7	11,6-	37,0	-	-	-	11,0	9,6			

Tab. 15 Übersicht über die untersuchten Palladiumfilme

(⁺) Film Nr. 13 wurde erst nach Vermessung bei Raumtemperatur getempert)

4.3.2 Texturuntersuchungen

Die mit dem Großwinkelgoniometer aufgenommenen Beugungsspektren enthielten analog zum System Au/Cu(111)/Si(111) wieder nur (111)- und (222)-Reflexe, so daß die Filme auch hier eine starke (111)-Orientierung aufweisen. Die genauere Untersuchung mit dem in Kap. 2.3 beschriebenen Texturanalysator erbrachte die in Tab. 16 zusammengefaßten und als repräsentativ anzusehenden Ergebnisse für die Filme Nr. 14 und 17 des Systems Pd/Ag(111)/Si(111), sowie für Film Nr. 19 des Systems Pd/Si(111). Die (111)-Polfiguren mit den zugehörigen Texturprofilen der Palladiumfilme Nr. 14 und 19 sind jeweils in Abb. 43 und Abb. 44 dargestellt.

Aus der Abb. 43 des Palladiumfilms Nr. 14 ist zu erkennen, daß zwischen den drei stark ausgeprägten, um 120° versetzten Nebenreflexen bei $\beta = 70,5^\circ$ drei weitere mit geringerer Intensität auftreten. Die gleichen Verhältnisse ergaben sich auch für die Ag(111)-Filmunterlage unabhängig von einer Gold-"Vordotierung" des Silicium-Substrates, sowie für den dünneren Palladiumfilm Nr. 17. Diese dominante Dreizähligkeit zeigt an, daß die Zwillingsfehlerdichte in diesem System geringer sein muß als bei dem im vorhergehenden Kapitel 4.2 behandelten System Au/Cu(111)/Si(111).

Aus den in Tab. 16 angegebenen radialen und azimuthalen Halbwertsbreiten kann in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen /21/ auf eine sehr gut ausgebildete einkristalline Struktur der Silberfilme mit sehr geringen Texturstreuungen geschlossen werden. Die Palladiumfilme, die auf dieses einkristalline Silberfilm-Substrat aufgedampft werden, übernehmen unabhängig von der Palladium-Schichtdicke unter geringfügiger Erhöhung der Texturstreuung die Mosaikstruktur der Silber-Unterlage und bilden ebenfalls einen ungewöhnlich gut geordneten Einkristallfilm aus.

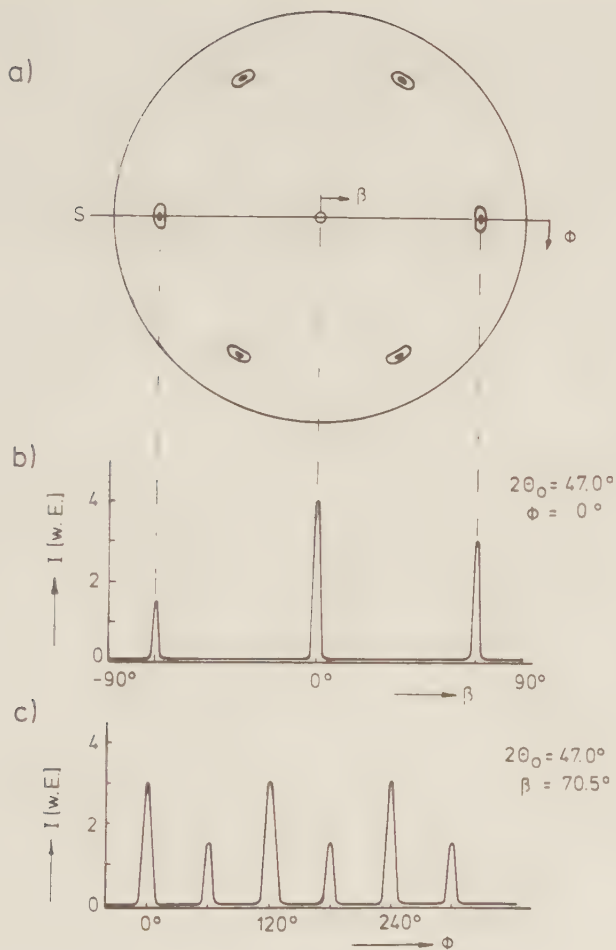


Abb. 43 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c)
des Palladiumfilms Nr. 14
(System Pd/Ag(111)/Si(111))

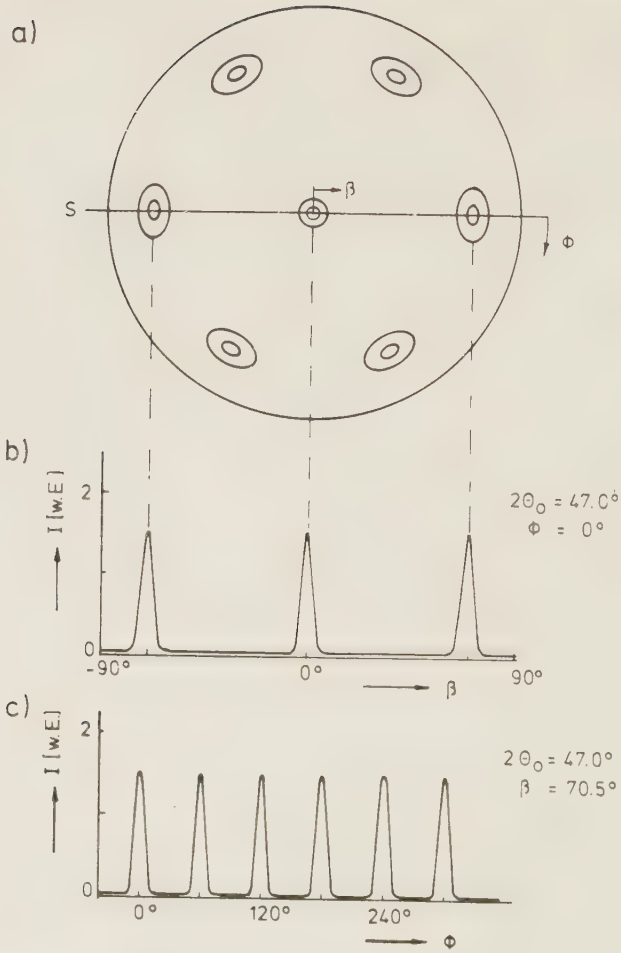


Abb. 44 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c)
des Palladiumfilms Nr. 19 (System Pd/Si(111))

Demgegenüber zeigt der auf das Si(111)-Substrat aufgedampfte Palladiumfilm Nr. 19 eine ausgeprägte Sechszähligkeit in der (111)-Polfigur, wie aus Abb. 44 zu entnehmen ist. Die im Vergleich zu den Palladiumfilmen auf Ag(111) und dem System Au/Cu(111)/Si(111) (Kap. 4.2.2) relativ hohe Kristallitverkipfung von 6° , sowie einer azimuthalen Verbreiterung von 8° , zeigt eine wesentlich ungeordnetere Filmstruktur an, obwohl der einkristalline Charakter auch hier deutlich zu erkennen ist.

Tab. 16 Radiale und azimuthale Halbwertsbreiten B^r und B^a im System Pd/Ag(111)/Si(111) und Pd/Si(111)

System	Film Nr.	Material	Schichtdicke d [nm]	B_H^r	B_N^r	B_N^a	Zähligkeit
Pd/Ag/Si(111)	14	Ag	18	$1,2^\circ$	$1,5^\circ$	$2,5^\circ$	3 (6)
		Pd	12	$1,4^\circ$	$1,6^\circ$	$2,5^\circ$	3 (6)
	17	Ag	16	$1,3^\circ$	$1,3^\circ$	$2,3^\circ$	3 (6)
		Pd	5	$1,5^\circ$	$2,7^\circ$	$2,5^\circ$	3 (6)
Pd/Si(111)	19	Pd	10	$6,0^\circ$	$6,0^\circ$	$8,0^\circ$	6

4.3.3 Gitterkonstanten

Im System Pd/Ag beträgt der natürliche Misfit gemäß Gl. 60 $f_o = 5\%$, so daß ein pseudomorphes Wachstum von Palladium auf Silber nach der Theorie bis zu einer kritischen Schichtdicke von etwa 0,5 nm (entspricht etwa 2 Monolagen) /144/ zu erwarten ist. Es sollten sich also hier noch deutlichere Gitterkonstantenänderungen zeigen als im System Au/Cu(111), allerdings muß hier die Gitterkonstante des Palladiums mit fallender Schichtdicke ansteigen.

Die aus den Peak-Maxima $2\theta_o$ der jeweiligen Beugungsreflexe nach Gl. 57 bestimmten Gitterkonstanten aller in Tab. 15 aufgeführten Palladiumfilme sind in Abb. 45 gegen $\cos^2\theta/\sin\theta$ aufgetragen. Dabei trat die Schwierigkeit auf, daß bei den Filmen mit Schichtdicken $d < 6$ nm (Filme Nr. 16-18) wegen des geringen theoretischen Winkelabstandes der (111)-Reflexe von Silber und Palladium und der starken Reflexverbreiterung der Pd(111)-Reflexe eine Festlegung der Winkellage des Pd(111)-Maximums nicht mehr möglich war. Für diese Filme konnte daher eine Berechnung der Gitterkonstanten nur aus den (222)-Reflexen erfolgen.

Die extrapolierte Gitterkonstante a_o der dickeren Palladiumfilme Nr. 13 und 14 liegt um etwa 0,25 % unter der des kompakten Materials. Ähnliche Gitterkonstantenerniedrigungen sind auch im System Ag/Si(111) beobachtet worden /21,22/. Demgegenüber ergibt sich bei den auf Si(111) aufgedampften Palladiumfilmen Nr. 19 und 20 unabhängig von einer Gold-"Vordotierung" der Silicium-Kristalle im Rahmen der Fehlerbreiten praktisch der Literaturwert des Palladiums.

Der parallele Verlauf der Extrapolationsgeraden im Vergleich zur Eichgeraden läßt den Schluß zu, daß keine nennenswerten Verformungsstapelfehler in den Filmen vorhanden sind.

Geht man zu dünneren Palladiumfilmen über, so ist der Trend einer Gitterkonstantenerhöhung ausgehend von den Gitterkonstanten der Palladiumfilme Nr. 13 und 14 trotz der relativ großen Fehlerbreiten nicht zu übersehen. Sie beträgt bei

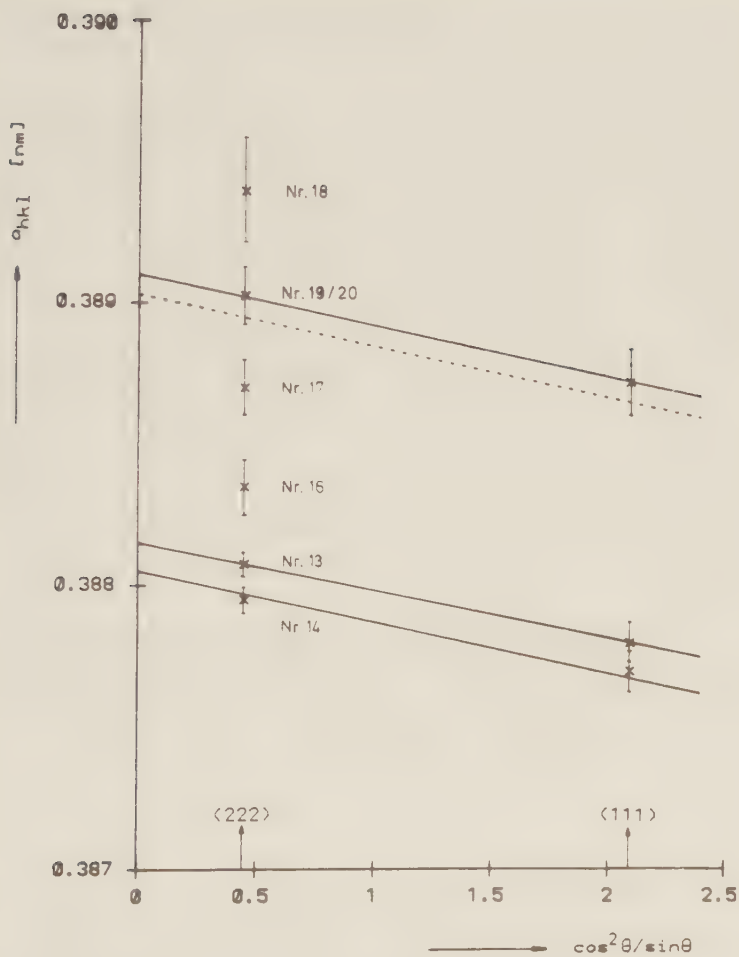


Abb. 45 Gitterkonstanten der Palladiumfilme Nr. 13, 14, 16-18 (System Pd/Ag(111)/Si(111)) und Nr. 19 und 20 (System Pd/Si(111))

Film Nr. 18 ($d = 4,5 \text{ nm}$) 0,36 % bezogen auf den a_{222} -Wert von Film Nr. 14, aber nur 0,1 % bezogen auf den theoretischen Wert der Eichprobe.

Durch AES-Untersuchungen am gleichen System wurde ein schichtweises Wachstum der ersten Palladiumlagen auf Ag(111) bei 300 K festgestellt, gleichzeitig durchgeführte RHEED-Messungen zeigten eine deutliche Angleichung der Palladium-Gitterkonstanten an die Gitterkonstante des Silbers /155/. Eine Legierungsbildung beim Aufdampfen bei Raumtemperatur wurde dabei nicht nachgewiesen. Bei auf Cu(111)-Filmunterlagen /156/, sowie auf Au(111)-Filmen /157/ aufgedampften Palladiumfilmen wurde ebenfalls eine Änderung der Palladium-Gitterkonstanten in Richtung der Substrat-Gitterkonstanten mit abnehmender Schichtdicke mittels Elektronenbeugung nachgewiesen. Im System Pd/Au (Misfit $f_o = 4,9 \%$) kann diese Beobachtung durch ein pseudomorphes Wachstum der ersten Palladiumschichten erklärt werden, da in den TEM-Aufnahmen erst bei einer Schichtdicke von 6 nm Misfit-Versetzungen auftreten /157,158/.

Eine weitergehende röntgenographische Untersuchung der Gitterkonstanten dünnerer Filme war im System Pd/Ag(111) nicht mehr möglich, da der (222)-Reflex aus Intensitätsgründen nicht mehr ausgewertet werden konnte.

4.3.4 Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen

Wie bereits erwähnt, war eine Auswertung der (111)-Beugungsprofile bei den Filmen Nr. 16-18 ($d < 6 \text{ nm}$) wegen der starken Überlagerung mit dem (111)-Reflex der Silber-Unterlage nicht möglich. Die in Tab. 15 angegebenen mittleren Kristallitgrößen dieser Filme wurden daher aus den Halbwertsbreiten der (222)-Reflexe mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 25)

abgeschätzt (D_{111}^s). Sie stimmen mit den d_{SDM} -Werten des Schichtdickenmeßgerätes gut überein.

Die Auswertung der Filme Nr. 13, 14 und 19 erfolgte wieder mittels der Linienbreitenanalyse (Kap. 3.1.3.1), der Warren-Averbach-Analyse (Kap. 3.1.3.2) und der Varianz-Analyse (Kap. 3.1.3.3). Zunächst wurden die physikalischen Linienprofile der (111)- und (222)-Reflexe dieser Filme durch Fourier-Entfaltung gemäß Kap. 3.1.2.2 bestimmt. Zur Entfaltung des instrumentellen Profils wurde wiederum der Gold(111)-Einkristall verwendet, da sich die Linienlagen der Gold(111)- und Palladium(111)-Reflexe nur um etwa $3^\circ(2\theta)$ unterscheiden. Als Beispiele werden in Abb. 46a und 46b die (111)-Meßprofile von Film Nr. 13 und 19 (durchgezogene Kurven), zusammen mit den durch Fourier-Entfaltung erhaltenen physikalischen Linienprofilen (gepunktete Kurven) gezeigt.

Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen mittels der Linienbreitenanalyse wurden jeweils die physikalischen Linienbreiten (Halbwerts- und Integrale Breiten) der entfalteten Profile eingesetzt. Wegen des Verlaufs der physikalischen Linienprofile, der nach Abb. 46a und 46b in etwa der Einkristallfunktion entspricht, wurde wieder eine gaußförmige Teilchengrößen- und Spannungsverbreiterung angenommen. Die Auftragungen der Integralen Breiten gemäß Gl. 31 sind in Abb. 47 für die Palladiumfilme Nr. 13, 14 und 19 gezeigt. In Tab. 17, Spalte 5 sind die daraus ermittelten mittleren Kristallitgrößen eingetragen. Der Vergleich mit den aus den Halbwertsbreiten erhaltenen Werten (Spalte 6 in Tab. 17) ergibt sehr gute Übereinstimmung. Bei allen drei Filmen stimmen auch die mittleren Kristallitgrößen mit ihren Schichtdicken überein (vergl. Tab. 15).

Die Ergebnisse der Warren-Averbach-Analyse dieser Filme sind in Tab. 17, Spalte 9 und 10, die der Varianz-Analyse in Spalte 11 und 12 angegeben. Als Beispiele sind in Abb. 48 und 49 die entsprechenden Auftragungen zur Auswertung der Warren-Averbach-Analyse für die Filme Nr. 14 und 19 dargestellt.

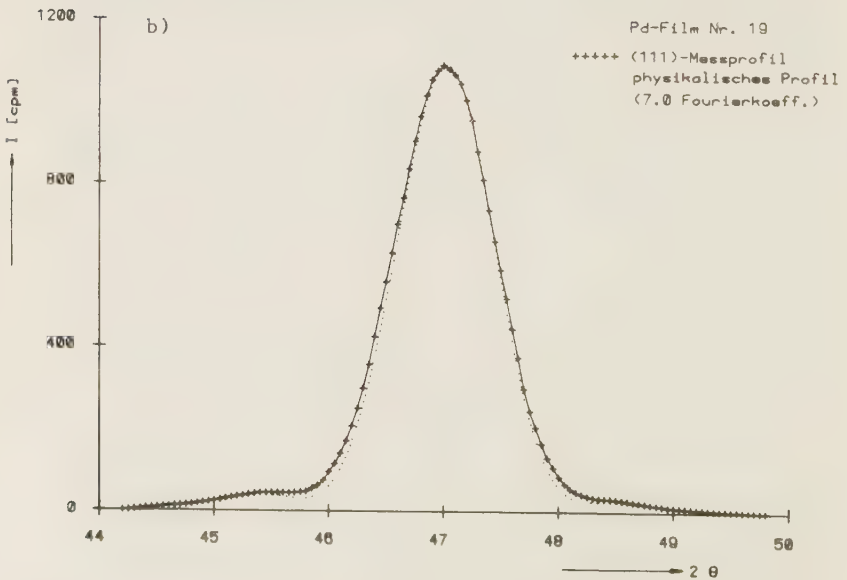
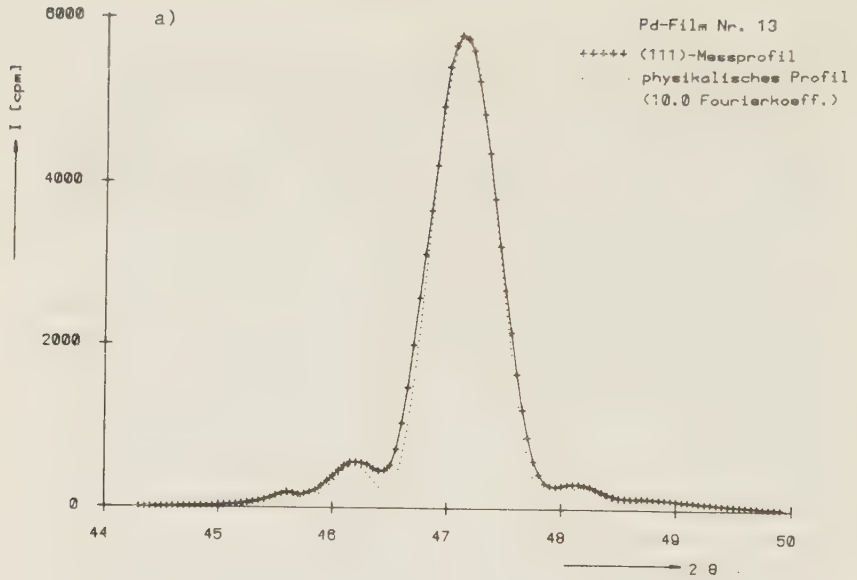


Abb. 46 (111)-Reflexprofile der Palladiumfilme Nr. 13 und 19

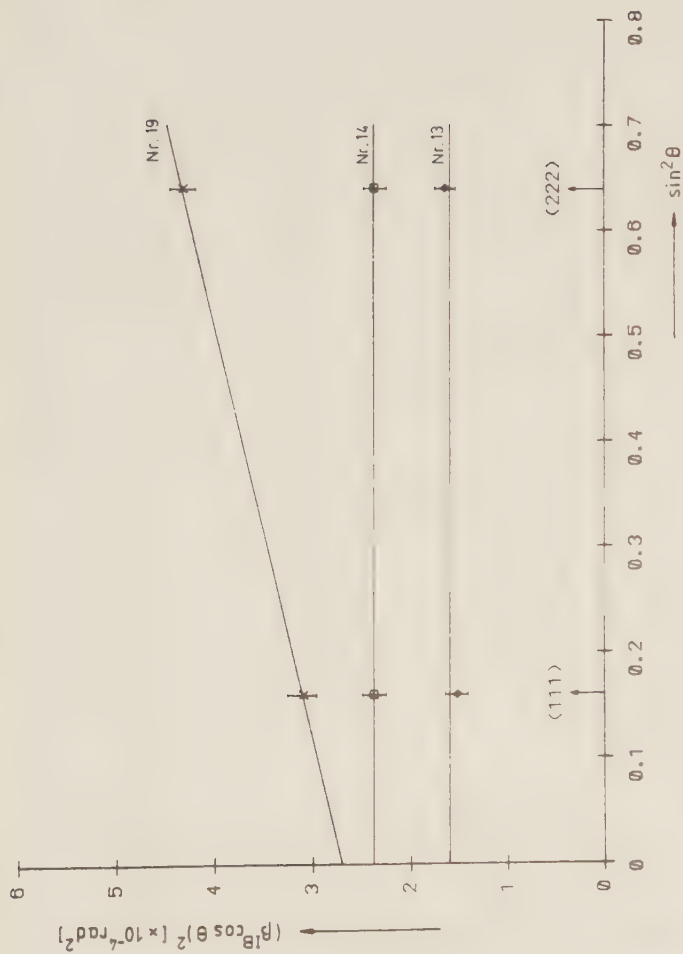


Abb. 47 Linienbreitenanalyse der Palladiumfilme Nr. 13, 14 und 19 (gemäß Gl. 31)

Pd-Film Nr.	Extrapolationsmethode							Warren-Averbach-Analyse		Varianz-Analyse	
	$I_P(x)$	$I_S(x)$	Auswertung nach	$\overline{D}_{111}^{IB}$ [nm]	$\overline{D}_{111}^{HB}$ [nm]	$\frac{-IB}{\epsilon} \times 10^{-3}$	$\frac{-HB}{\epsilon} \times 10^{-3}$	$\overline{D}_e^{WA}$ [nm]	$\sqrt{\epsilon L}$ $\times 10^{-3}$	$\frac{\overline{D}_e}{\overline{D}_e^{WA}}$ [nm]	$\frac{-W}{\epsilon} \times 10^{-3}$
13	Gauß-Fkt.		Gl. 31	14,7	15,3	0	0	15,0	1,4	12,4	0
14	Gauß-Fkt.		Gl. 31	11,6	11,7	0	0	12,0	1,4	9,6	0
19	Gauß-Fkt.		Gl. 31	10,9	10,7	4,0	3,7	10,5	3,3	11,6	3,1

Tab. 17 Mittlere Kristallitgrößen und nicht-einheitliche Gitterverzerrungen der Palladiumfilme Nr. 13, 14 und 19

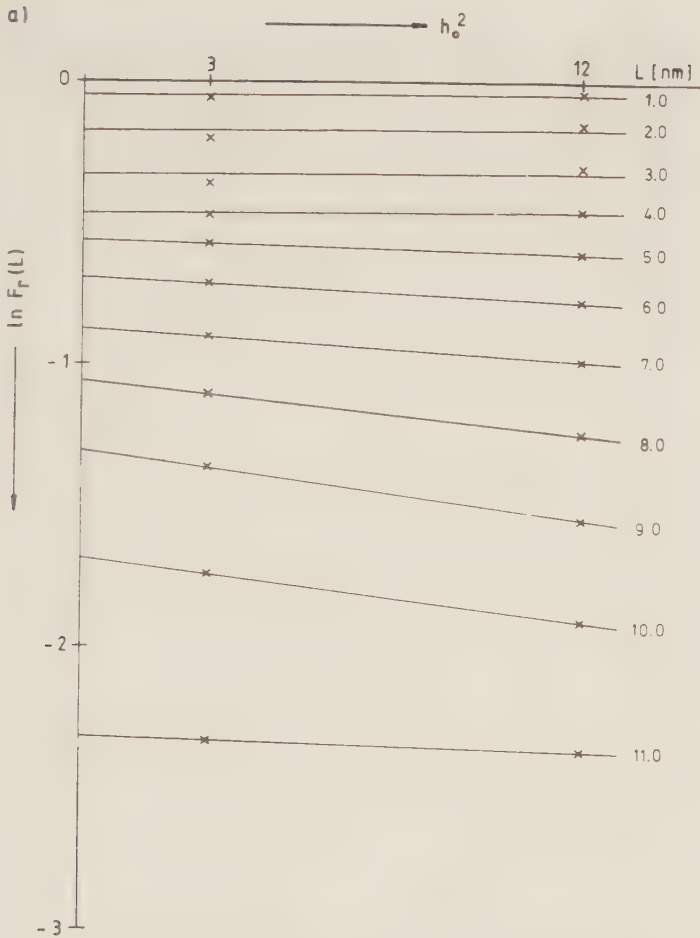
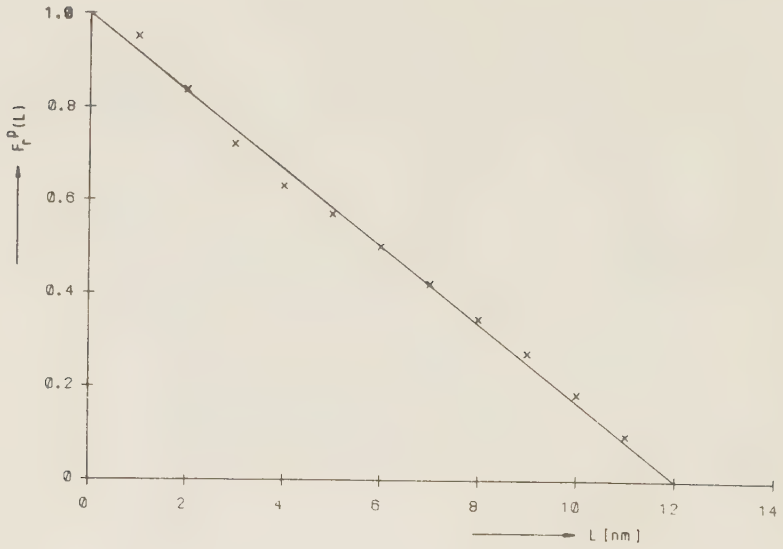


Abb. 48 Warren-Averbach-Analyse von Palladiumfilm Nr. 14

a) Auftragung gemäß Gl. 39

b)



c)

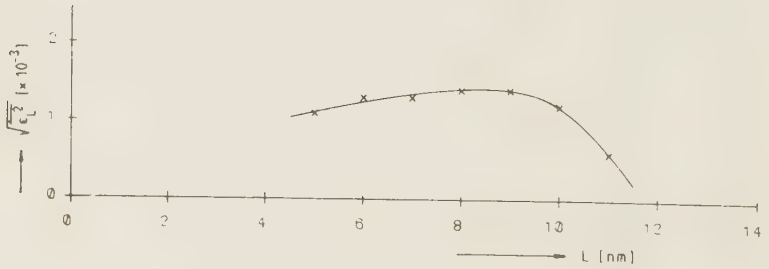


Abb. 48 Warren-Averbach-Analyse von Palladiumfilm Nr. 14

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\sqrt{\epsilon_L}$ von der Länge L

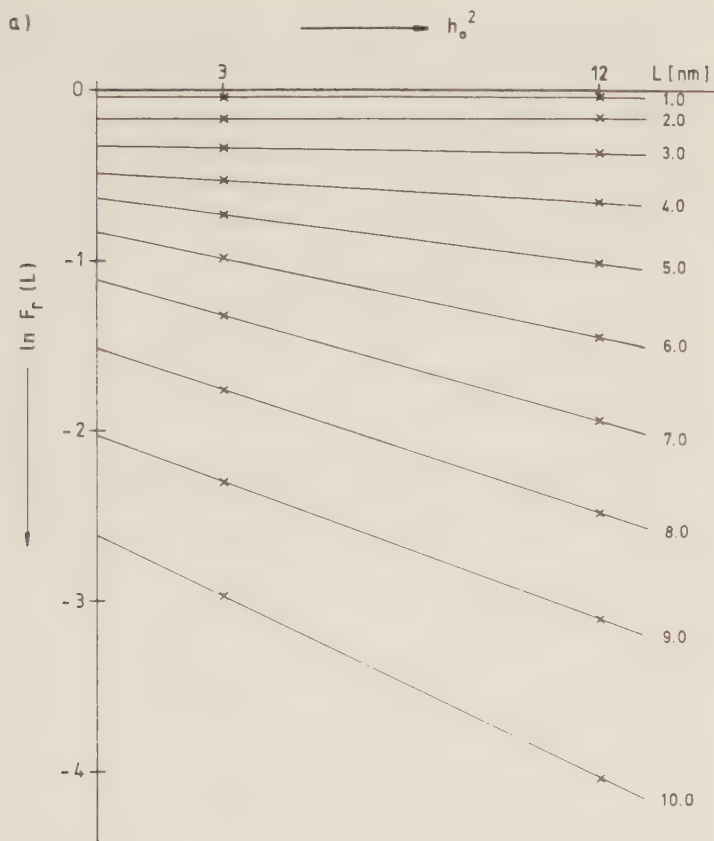


Abb. 49 Warren-Averbach-Analyse von Palladiumfilm Nr. 19

a) Auftragung gemäß Gl. 39

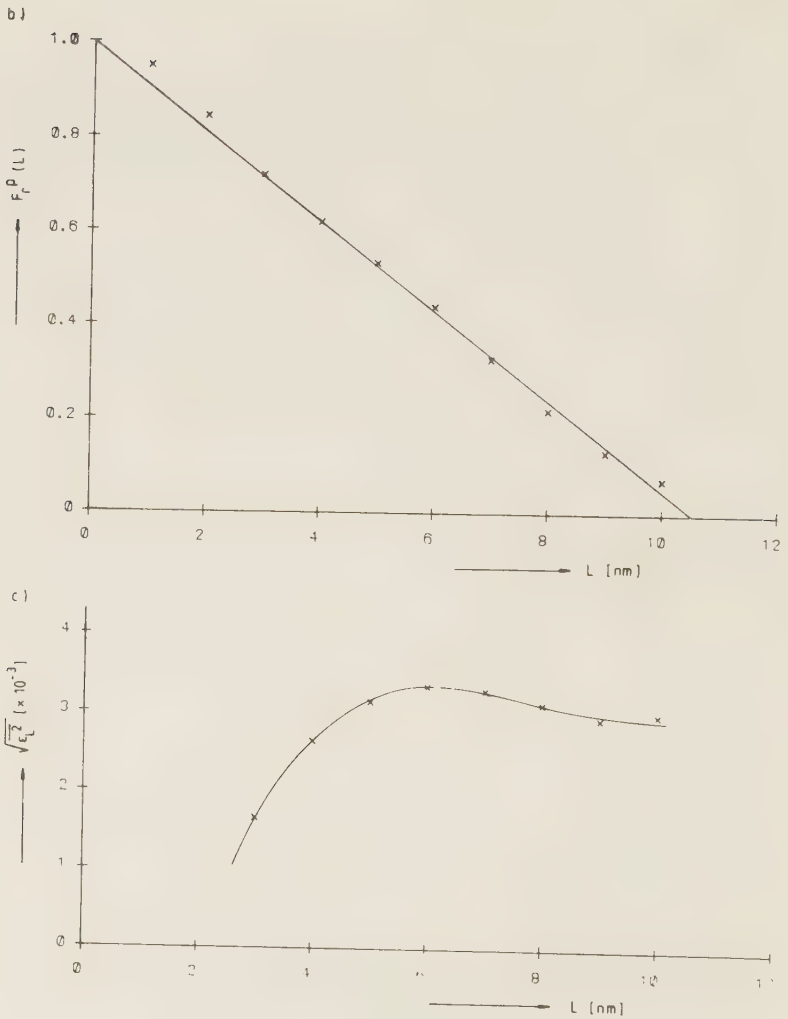


Abb. 49 Warren-Averbach-Analyse von Palladiumfilm Nr. 19

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\overline{\epsilon_L}$ von der Länge L

Die Linienbreitenanalyse (Extrapolationsmethode) und die Warren-Averbach-Analyse ergeben für alle Filme bezüglich der mittleren Kristallitgrößen übereinstimmende Werte, während die Varianz-Auswertung der Filme Nr. 13 und 14 ähnlich wie bei den im vorhergehenden Kapitel behandelten Goldfilmen zu tiefe Werte liefert. Bei Film Nr. 19, der auf ein Si(111)-Substrat aufgedampft wurde, erhält man über alle drei Methoden in etwa die gleichen Kristallitgrößen. Die nicht-einheitlichen Gitterverzerrungen, die über die Linienbreitenanalyse bzw. Varianz-Analyse berechnet wurden, sind für die Filme Nr. 13 und 14 vernachlässigbar gering, während die diesbezüglichen Ergebnisse der Warren-Averbach-Analyse auf die Anwesenheit von geringen lokalen Gitterverzerrungen schließen lassen.

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei dem Palladiumfilm Nr. 19 aus allen drei Auswertmethoden eine höhere nicht-einheitliche Gitterverzerrung. Dabei stimmt der über die Varianz-Analyse bestimmte Wert jetzt gut mit dem aus der Warren-Averbach-Analyse erhaltenen überein, während der aus den Integralen Breiten berechnete Wert um den Faktor 1,25 höher liegt. Dieser Unterschied zwischen Integraler Breitenanalyse und Warren-Averbach-Analyse wird nach der Theorie erwartet, wenn eine reine Gaußverteilung der nicht-einheitlichen Gitterspannungen vorliegt /159/.

Dieselben Verhältnisse wurden auch bei Film Nr. 20 des Systems Pd/Si(111) gefunden. Man kann daraus schließen, daß eine "Vordotierung" des Silicium-Substrates im Gegensatz zu den Gold- und Kupferfilmen /23,31/ keinen Einfluß auf die Mikrostruktur der Palladiumfilme hat.

Mit Hilfe von Ionenrückstreu-Experimenten /160/ sowie der Elektronenverlust-Spektroskopie /161/ wurde eine Bildung von geordneten Pd₂Si-Schichten beim Aufdampfen von Palladium auf reine Si(111)-Oberflächen schon bei Raumtemperatur nachgewiesen. Demnach könnten die hier beobachteten, gegenüber den auf Ag(111) aufgedampften Palladiumfilmen relativ hohen

nicht-einheitlichen Gitterspannungen durch eine derartige Pd_2Si -Zwischenschicht induziert werden. Dafür spricht auch die in Kap. 4.3.2 festgestellte relativ hohe Texturstreuung im System $\text{Pd}/\text{Si}(111)$, da das epitaktische Wachstum von Palladium auf $\text{Si}(111)$ durch die Pd_2Si -Schichten gestört wird (Pd_2Si weist im Gegensatz zu Palladium und Silicium eine hexagonale Gitterstruktur auf). Überraschend ist allerdings, daß sich die Gitterspannungen offenbar nicht in einheitlichen Verzerrungen des Palladium-Gitters äußern, da aus der Analyse der Linienverschiebungen keine Änderung der normalen Palladium-Gitterkonstanten festgestellt wurde (siehe Abb. 45). Vermutlich kommt die beobachtete Gitterkonstante durch Überlagerung verschiedener Effekte zustande.

In der Literatur finden sich keine Hinweise zur Klärung dieser Frage, ebenso liegen keine Informationen über röntgenographisch bestimmte Gitterverzerrungswerte bei Palladiumfilmen vor, so daß eine vergleichende Diskussion der durch Röntgenbeugung erhaltenen Mikrostruktur-Parameter zur Zeit nicht möglich ist.

4.3.5 Rauigkeiten

Ein qualitativer Vergleich der Linienformen der (111) -Reflexe von Palladiumfilm Nr. 13 des Systems $\text{Pd}/\text{Ag}(111)/\text{Si}(111)$ und von Film Nr. 19 des Systems $\text{Pd}/\text{Si}(111)$, welche jeweils in den Abb. 46a und 46b dargestellt sind, läßt bereits erkennen, daß der auf das $\text{Si}(111)$ -Substrat aufgewachsene Palladiumfilm Nr. 19 eine höhere Rauigkeit besitzt. Dieser Film weist offensichtlich eine Rauigkeit von $r > 20\%$ auf, da das zweite Nebenmaximum nicht mehr festzulegen ist (siehe Kap. 3.1.4). Ähnliches wurde auch für den Palladiumfilm Nr. 20 des Systems $\text{Pd}/\text{Si}(111)$ gefunden.

Bei allen auf Silberfilm-Unterlagen aufgedampften Palladiumfilmen wurden asymmetrische (111)-Reflexprofile beobachtet, wobei die Nebenmaxima zu kleineren Beugungswinkeln hin wesentlich stärker ausgeprägt sind als die auf der Seite der höheren Beugungswinkel. Wegen der mit Fehlern behafteten Abtrennung des bei $2\theta = 44,8^\circ$ gelegenen Ag(111)-Reflexes der Unterlage soll auf eine quantitative Auswertung der Rauigkeiten im System Pd/Ag(111)/Si(111) verzichtet werden.

4.3.6 Temperungsverhalten

Nach der röntgenographischen Vermessung des bei Raumtemperatur aufgedampften Sandwichfilms Nr. 13 wurde dieser bei etwa 200°C zwei Stunden lang im Ultrahochvakuum getempert. Die anschließende röntgenographische Untersuchung ergab keine signifikante Änderung der Linienbreiten und Linienlagen der (111)- und (222)-Reflexe von Silber und Palladium, die Silber- und Palladium-Gitterkonstanten waren im Bereich des experimentellen Fehlers mit dem ungetemperten Sandwichfilm identisch. Obwohl Silber und Palladium eine lückenlose Mischkristallreihe bilden /162/, ist eine gegenseitige Diffusion bei der Komponenten daher bei diesen Temperaturen, wenn überhaupt, nur auf die Grenzschicht Ag/Pd beschränkt.

Wird jedoch bei 500°C zwei Stunden lang getempert, wie dies bei Film Nr. 15 der Fall war, so treten drastische Effekte auf. Im Beugungsspektrum ist kein Palladiumreflex mehr nachzuweisen, der Ag(111)-Reflex ist gegenüber dem ungetemperten Sandwichfilmen um $0,2^\circ(2\theta)$ zu höheren Beugungswinkeln hin verschoben und stark verschmälert. In Abb. 50 ist die Extrapolationsgerade der Silber-Gitterkonstanten dieses Films mit der des ungetemperten Silberfilms Nr. 17 verglichen. Die relative Gitterkonstantenänderung gegenüber der theoretischen Gitterkonstanten des kompakten Materials ist für beide Filme

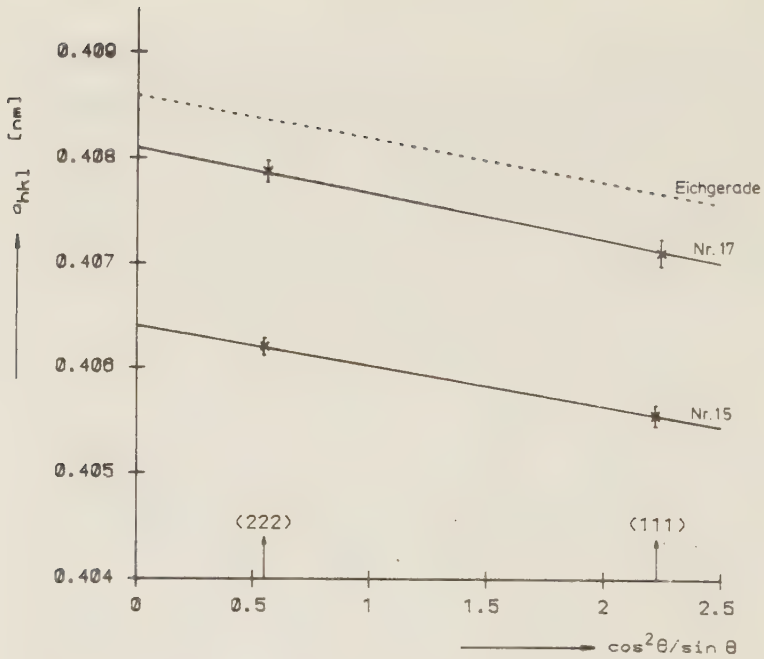


Abb. 50 Gitterkonstanten des getemperten Films Nr. 15 des Systems Pd/Ag(111)/Si(111) und des Silberfilms Nr. 17

Tab. 18 Vergleich des ungetemperten Silberfilms Nr. 17 und des bei 500°C getemperten Sandwichfilms Nr. 15 des Systems Pd/Ag(111)/Si(111)

Film Nr.	Temperung	d_{SDM} [nm]	$\overline{D}_{111}^e$ [nm]	$\overline{\epsilon}_{111}$ [$\times 10^{-3}$]	a_0 [nm]	$\Delta a/a$ [%]
17	-	15	16	1,8	0,4081	-0,12
15	500°C/2h	14	37	1,5	0,4064	-0,54

zusammen mit den mittels der Linienbreitenanalyse bestimmten mittleren Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen in Tab. 18 angegeben.

Wegen der Abwesenheit von Palladium-Reflexen müssen die Palladium-Atome durch die 14 nm dicke Silber-Zwischenschicht in das Silicium-Substrat diffundiert sein. Aus der im Vergleich zur aufgedampften Schichtdicke um den Faktor 2,5 höheren Kristallitgröße des getemperten Films Nr. 15 kann geschlossen werden, daß der Silberfilm koaguliert ist, wie dies auch seit längerem vom System Ag/Glas bekannt ist /163, 164/. Die Silber-Inseln enthalten noch Palladium-Anteile, da ihre Gitterkonstante gegenüber der des ungetemperten reinen Silberfilms Nr. 17 um 0,42 % erniedrigt ist. Die nicht-einheitlichen Gitterspannungen in diesen Silber-Inseln sind jedoch klein und unterscheiden sich praktisch nicht von denen des ungetemperten Silberfilms.

Da sich im System Pd/Si(111) schon bei etwa 250° C geordnete Pd₂Si-Schichten ausbilden /165/, könnte das Verschwinden der Palladiumreflexe auf diese Silicid-Bildung zurückgeführt werden. Dabei ist bekannt, daß das hexagonale Pd₂Si epitaktisch mit der c-Achse senkrecht zur Si(111)-Oberfläche aufwächst /166/. Dies bedeutet, daß mit der vorliegenden Beugungsgeometrie des Großwinkelgoniometers bevorzugt Reflexionen von den (001)-Ebenen des Pd₂Si nachweisbar sein müßten. Tatsächlich wurde bei $2\theta = 63,70^\circ$ ein intensitätsschwacher Peak im Beugungsspektrum des getemperten Films Nr. 15 gefunden, der sich aufgrund seiner Winkellage eindeutig als Pd₂Si(002)-Reflektion identifizieren ließ (siehe Tab. 19). Weitere dem Pd₂Si zuzuordnende Reflexe konnten nicht nachgewiesen werden, was die Ausbildung einer (001)-Textur bestätigt. Aus der Halbwertsbreite des Pd₂Si(002)-Reflexes wurde außerdem eine mittlere Kristallitgröße von etwa 25 nm senkrecht zur reflektierenden (002)-Ebene, d.h. senkrecht zur Silicium-Oberfläche, abgeschätzt. Dies bedeutet, daß sich

auch Pd_2Si -Inseln gebildet haben müssen. Eine Koaleszenz von zunächst schichtförmigem Pd_2Si zu Inseln wurde bei 400°C mit Hilfe von "Rutherford-Backscattering"-Spektren im System $\text{Pd}/\text{Si}(111)$ von anderen Autoren nachgewiesen /168/. Eine dabei beobachtete Stauchung der c-Achse des hexagonalen Pd_2Si -Gitters aufgrund einer zur Gitteranpassung an die $\text{Si}(111)$ -Unterlage notwendigen Vergrößerung der a_0 -Gitterkonstanten steht in Übereinstimmung mit der im Vergleich zum bulk-Wert gefundenen Verringerung des d_{002} -Abstandes (siehe Tab. 19).

Tab. 19 Auswertung des (002)-Reflexes von Pd_2Si und Literaturvergleich /167/

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	$2\theta_0$	d_{hkl} [nm]
ASTM-Kartei /167/	0,6493	0,3427	$63,0^\circ$	0,1710
Film Nr. 15	-	-	$63,7^\circ$	0,1695

5. Ag-Pd-Legierungsfilme auf Si(111)- und Glas-Substraten

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung von bimetallischen Katalysatoren in der heterogenen Katalyse /169,170/, ist die Herstellung und Strukturbestimmung von Legierungsfilmen von großem Interesse /29/. Aufgedampfte Ag-Pd-Legierungsfilme spielen z.B. bei der Oxidation von Kohlenmonoxid /171/ und der Ethylenoxidation /172,173/ eine große Rolle.

In Anknüpfung an die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Pd/Ag-Schichtstrukturen werden erste Ergebnisse über die Mikrostruktur von auf Si(111)-Substraten aufgedampften Ag-Pd-Legierungsfilmen präsentiert und mit auf Glasträgern aufgedampften verglichen. Neben der Untersuchung des Einflusses der Unterlage stand die Veränderung der Filmstruktur beim Tempern im Vordergrund.

5.1 Präparation der Legierungsfilme

Als Substrate für die Legierungsfilme dienten wiederum Si(111)-Einkristalle, die durch Ätzen und Ausglühen im Ultrahochvakuum vorbehandelt wurden, sowie mit Chrom-Schwefelsäure gereinigte Glasplättchen (siehe auch Kap. 4.1). Auf eine "Vordotierung" der Silicium-Einkristalle mit Gold wurde hier verzichtet, um einen eventuell störenden Einfluß dieser vierten Komponente auszuschließen.

Zur Erzeugung der Legierungsfilme wurde Silber und Palladium bei Raumtemperatur gleichzeitig auf die jeweiligen Trägermaterialien aufgedampft. Dabei wurde vor dem Bedampfen der Träger eine konstante Silber-Abdampftrate eingestellt und die aufgedampfte Silbermenge über die Aufdampfzeit bestimmt. Der Palladium-Anteil im Legierungsfilm wurde dann aus der

Anzeige des Schichtdickenmeßgerätes durch Differenzbildung abgeschätzt, da das Schichtdickenmeßgerät die Summe der niedergeschlagenen Silber- und Palladiummenge registriert. Die Aufdampfgeschwindigkeit beider Komponenten lag im Bereich von 0,5 - 1,2 nm/min.

5.2 Übersicht

In Tab. 20 sind die auf Si(111)- und Glas-Unterlagen aufgedampften Ag-Pd-Legierungsfilme Nr. 21-25 und einige Filme des Systems Ag/Glas (Nr. 26 und 27) und Pd/Glas (Nr. 28) aufgeführt.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelten Schichtdicken d_{SDM} sind in Tab. 20, Zeile 3-5 eingetragen. Zur Kontrolle wurden die Legierungsfilme Nr. 22-25 von ihren Trägern mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst und die Masse von Silber und Palladium nach entsprechender Verdünnung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie [174] bestimmt⁺⁾ . Die erhaltenen d_{AAS} -Werte sind in Tab. 20, Zeile 6-8 aufgeführt. Ein Vergleich zeigt, daß vor allem die Schichtdicken der einzelnen Silber- und Palladiumkomponenten nicht übereinstimmen. Da der Fehler bei der atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung unter Berücksichtigung von Unsicherheiten bei der Ermittlung der bedampften Fläche etwa 10 % beträgt, ist offensichtlich die vorausgesetzte Konstanz der Aufdampfgeschwindigkeiten von Silber und Palladium nicht gegeben. Die aus den mittels der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmten Massen der einzelnen Komponenten berechnete Zusammensetzung der Legierungsfilme ist ebenfalls in Tab. 20, Zeile 9 und 10 eingetragen.

⁺⁾ Herrn O'Brien, Institut für Anorganische Chemie I, sei für die Ausführung der AAS-Analyse herzlich gedankt.

System	Ag-Pd/Si(111)		Ag-Pd/Glas			Ag/Glas		Pd/Glas		
Film Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28		
Schichtdicke d _{SDM} [nm]	Ag	3	17,5	25	23	7	25	-		
	Pd	5	17,5	18	14	18	-	13		
	Ag+Pd	8	35	43	37	25	-	-		
Schichtdicke d _{AAS} [nm]	Ag	-	13	18	11	6	-	-		
	Pd	-	18	21	22	13	-	-		
	Ag+Pd	-	31	39	33	19	-	-		
Zusammensetzung [Atom %]	Ag	-	38	43	30	30	-	-		
	Pd	-	62	57	70	70	-	-		
Restgasdruck [Torr]	5 · 10 ⁻⁹		1 · 10 ⁻⁸			5 · 10 ⁻⁹	3 · 10 ⁻⁹	5 · 10 ⁻⁹		
Temperungs- temperatur [°C]	-	200	-	-	200	200	-	200		
mittlere Kristallit- größen [nm]	D ₁₁₁ ^s	9,5	8,0	18,5	11,0	14,0	12,5	27,5	68	10,0
	D ₁₁₁ ^e	-	-	29,0	-	-	-	-	70	-

Tab. 20 Übersicht über die untersuchten Ag-Pd-Legierungsfilme und die Silber- und Palladiumfilme auf Glaträgern

Die Filme Nr. 24 und 25 des Systems Ag-Pd/Glas, sowie Film Nr. 27 des Systems Ag/Glas wurden unmittelbar nach dem Aufdampfen zwei Stunden lang bei 200°C getempert, während bei Film Nr. 21 des Systems Ag-Pd/Si(111) die Temperung erst im Anschluß an die röntgenographische Messung erfolgte. In den folgenden Abschnitten werden die Verhältnisse für die Si(111)- und Glas-Substrate zusammenhängend diskutiert und mit den reinen Silber- und Palladiumfilmen auf diesen Trägern verglichen.

5.3 Texturuntersuchungen

Die Vermessung von Film Nr. 22 des Systems Ag-Pd/Si(111) mit dem Texturanalysator ergab die in Abb. 51 gezeigte (111)-Polfigur mit den zugehörigen Texturprofilen. Der Legierungsfilm besitzt ebenso wie die reinen Silber- und Palladiumfilme auf Si(111) eine ausgeprägte (111)-Vorzugsorientierung, da bereits mit dem Großwinkelgoniometer nur Reflektionen an den (111)-Netzebenen nachgewiesen werden konnten. Die azimuthale Drehung der Probe bei $\beta = 70,5^{\circ}$ liefert das typische sechszählige Beugungsbild eines einkristallinen Films mit Zwillingsstapelfehlern. Wegen der radialen Halbwertsbreite von $2,4^{\circ}$ (siehe Abb. 51b) ist die Verkipfung der (111)-Kristallite um die Oberflächennormale relativ gering, die azimuthale Verbreiterung der Nebenreflexe von $6,5^{\circ}$ (siehe Abb. 51c) zeigt jedoch gewisse Abweichungen von der idealen einkristallinen Struktur an. Die Güte der azimuthalen Ausrichtung der Kristallite ist ungefähr vergleichbar mit der von Palladium auf Si(111), während sie im Vergleich zu Silber auf Si(111) und Palladium auf Ag(111) etwa um den Faktor 3 geringer ist (vergl. Tab. 16).

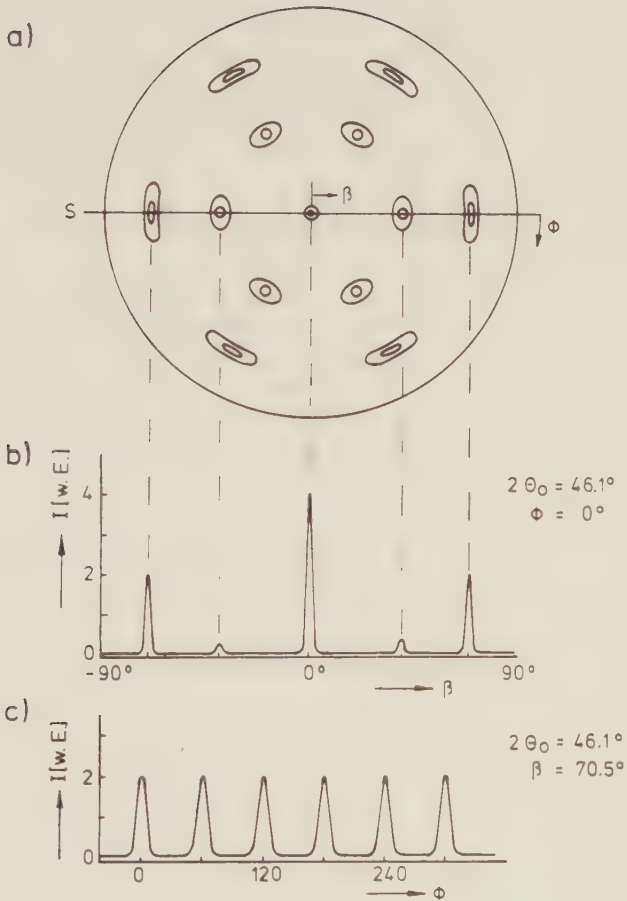


Abb. 51 (111)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c)
 des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22
 (System Ag-Pd/Si(111))

Einkristalline (111)-orientierte Ag-Pd-Legierungsfilme wurden bisher nur auf Glimmer-Substraten bei einer Substrattemperatur von 500°C unter UHV-Bedingungen erhalten /175/, ebenso bei ähnlich hohen Temperaturen im System Pd-Au/Glimmer /176/. Wie die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen, gelingt dies bei Verwendung von Si(111)-Einkristallsubstraten bereits bei Raumtemperatur.

Bemerkenswert ist, daß bei $\beta = \pm 39,5^{\circ}$ zwei zusätzliche, intensitätsschwache Peaks auftreten, die eine radiale Halbwertsbreite von etwa $5,5^{\circ}$ aufweisen. Die azimuthale Abhängigkeit bei diesem β -Winkel liefert ebenfalls ein sechszähliges Beugungsbild, wobei keine azimuthale Verdrehung gegenüber den normalen (111)-Nebenreflexen bei $\beta = 70,5^{\circ}$ vorliegt. Da in der Literatur keine Hinweise auf geordnete Ag,Pd-Phasen bei tiefen Temperaturen vorliegen, und ein Silicid-Reflex wie bei Film Nr. 15 (siehe Kap. 4.3.6) nicht nachgewiesen werden konnte, kann die Ursache des Auftretens dieser Zusatzreflexe zur Zeit nicht angegeben werden. Daß es sich aber um einen echten Meßeffect handelt, ist auch an der entsprechenden (200)-Polfigur zu erkennen (Abb. 52). Hier sind neben dem (200)-Peak, der bei $\beta = 54,5^{\circ}$ auftritt, deutlich kleinere Zusatzpeaks bei $\beta = 15^{\circ}$ nachzuweisen.

Bei dem auf Glas aufgedampften Ag-Pd-Legierungsfilm Nr. 23 wurde weder eine Abhängigkeit der abgebeugten Intensität vom Neigungswinkel β noch eine azimuthale Abhängigkeit gefunden. Dies bedeutet, daß dieser Film polykristalline Eigenschaften ohne bevorzugte Orientierung seiner Kristallite besitzt. Im Gegensatz dazu wurde bei Film Nr. 26 des Systems Ag/Glas und bei Film Nr. 28 des Systems Pd/Glas eine leichte (111)-Fasertextur gefunden.

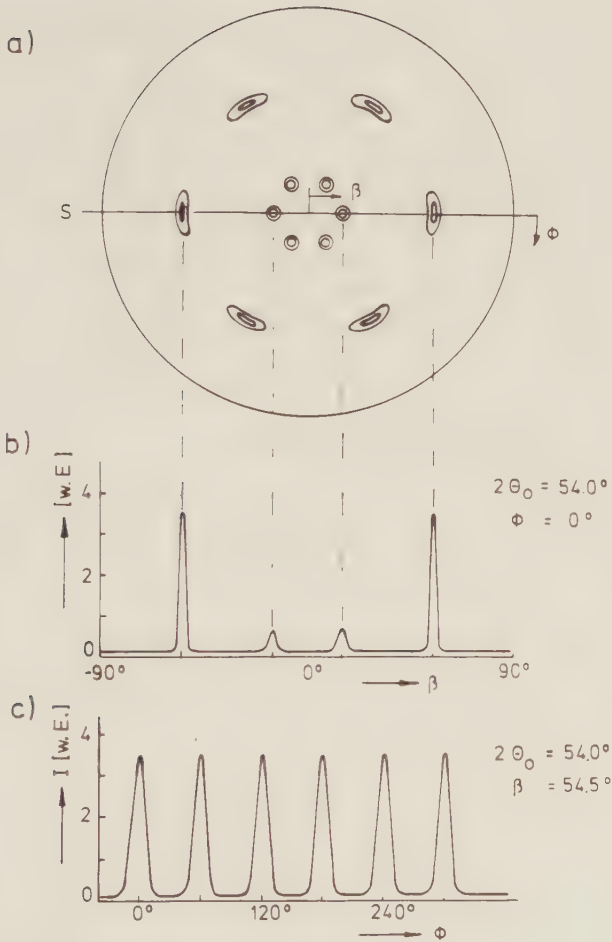


Abb. 52 (200)-Polfigur (a) und Texturprofile (b,c)
des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22
(System Ag-Pd/Si(111))

5.4 Gitterkonstanten

Bei Legierungsfilmen, deren einzelne Komponenten im festen Zustand vollständig mischbar sind, wird die Gitterkonstante hauptsächlich von der Zusammensetzung der Legierung bestimmt. Eine zusätzlich mögliche Schichtdickenabhängigkeit der Gitterkonstanten bei dünnen Legierungsfilmen kann nur nachgewiesen werden, wenn verschieden dicke Legierungsfilme mit exakt gleicher Zusammensetzung miteinander verglichen werden. Im allgemeinen ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Schichtdicke bei Filmen mit Schichtdicken $d > 10 \text{ nm}$ gegenüber dem Einfluß der Zusammensetzung zu vernachlässigen, so daß aus den Gitterkonstanten der Legierungsfilme Aussagen über ihre Homogenität abgeleitet werden können /29/.

In Abb. 53 sind die Gitterkonstanten von kompakten Ag-Pd-Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung (in Atom % Pd) /177/ als durchgezogene Linie eingetragen. Die leichte Krümmung der Kurve läßt erkennen, daß die Ag-Pd-Legierungen leicht negative Abweichungen von der Vegard'schen Regel /149/ zeigen. Die gemessenen Gitterkonstanten der Legierungsfilme Nr. 22-25 (siehe Tab. 20) sind in Abb. 53 als Kreise eingetragen, wobei für die Zusammensetzung die Ergebnisse der atomabsorptionsspektroskopischen Massenanalyse zugrunde gelegt wurde (siehe Tab. 20). Dabei war eine Bestimmung der wahren Gitterkonstanten a_0 durch Extrapolation der ermittelten a_{111} - und a_{222} -Werte gegen $\cos^2\theta/\sin\theta = 0$ nur für den Film Nr. 22 möglich, da bei allen anderen Filmen aufgrund der geringen Schichtdicken bzw. der polykristallinen Struktur der Filme nur (111)-Reflektionen vermessen werden konnten. Bei diesen Filmen wurde die wahre Gitterkonstante unter Übernahme der Steigung der Extrapolationsgeraden von Film Nr. 22 ebenfalls durch entsprechende Extrapolation abgeschätzt. Die Steigung der Extrapolationsgeraden des Films Nr. 22 lag im Mittel zwischen der für reine Silber- bzw. Palladiumfilme bestimmten, so daß ein Einfluß von Verformungsstapelfehlern ausgeschlossen werden kann.

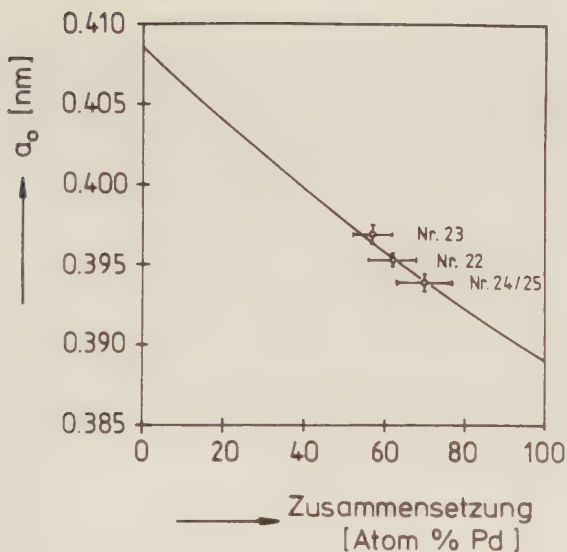


Abb. 53 Gitterkonstanten a_0 der Ag-Pd-Legierungsfilme Nr. 22-25 in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung (— kompakte Legierung, nach [177])

Tab. 21 Ergebnisse der Linienprofilanalyse des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22 (System Ag-Pd/Si(111))

Methode	Beschreibung der Reflexprofile		Auswertung nach Gl.	$\overline{D}_{111}$ [nm]	$\overline{\epsilon}_{111}$ [$\times 10^{-3}$]
	$I_P(x)$	$I_S(x)$			
Linienbreitenanalyse (IB)	Cauchy	Gauß	33	29	3,7
Warren-Averbach	-	-	39, 40	20	3,2
Varianz	-	-	46	21	3,4

Wie aus Abb. 53 zu erkennen ist, liegen die Gitterkonstanten aller Legierungsfilme im Rahmen der Fehlerbreiten auf der Kurve für kompakte Legierungen. Dies bedeutet, daß selbst die bei Raumtemperatur aufgedampften Filme einen hohen Homogenitätsgrad aufweisen. Eine Abhängigkeit von der Unterlage kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Eine von anderen Autoren /178/ durchgeführte Untersuchung des Homogenitätsgrades von bei 0° C auf Glas simultan aufgedampften Ag-Pd-Legierungsfilmen zeigte, daß dieser stark zunimmt, wenn man von konventionellem Vakuum (etwa 10^{-6} Torr-Bereich) zu UHV-Bedingungen übergeht. Im 10^{-6} -Torr-Bereich sind Temperaturen von 400° C erforderlich, um eine gute Homogenität zu erreichen /171/.

5.5 Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen

In Tab. 20, Zeile 13 sind für alle Filme die mit Hilfe der einfachen Scherrer-Gleichung (Gl. 25) aus den Halbwertsbreiten der (111)-Beugungsprofile berechneten mittleren Kristallitgrößen (D_{111}^s) angegeben. Eine weitergehende Analyse bei den ungetemperten Filmen war nur bei dem auf die Silicium-Unterlage aufgedampften Legierungsfilm Nr. 22 möglich, da nur hier der (222)-Reflex mit ausreichender Genauigkeit vermessen werden konnte. Zunächst sollen nur die ungetemperten Filme betrachtet werden, der Einfluß des Temperns auf die Kristallitgrößen wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Analog zu den früher untersuchten Metallfilmen auf Glas-Substraten /179/ ist auch im System Ag/Glas und Pd/Glas wieder die mittlere Kristallitgröße und ihre Schichtdicke von vergleichbarer Größe. Im Gegensatz dazu enthält der Ag-Pd-Legierungsfilm Nr. 23 des Systems Ag-Pd/Glas offensichtlich Kristallite, die viermal kleiner sind als die

Schichtdicke. Bei Raumtemperatur auf Glassubstrate aufgedampfte Ag-Pd-Legierungsfilme bestehen also aus mehreren Kristallitlagen, wobei die einzelnen Kristallite aufgrund der durch Texturuntersuchungen gefundenen polykristallinen Filmstruktur (siehe Kap. 5.3) regellos orientiert sind.

Zur Auswertung von Film Nr. 22 als Beispiel für das System Ag-Pd/Si(111) wurde wieder die Linienbreitenanalyse (Kap. 3.1.3.1), die Warren-Averbach-Analyse (Kap. 3.1.3.2) und die Varianz-Analyse (Kap. 3.1.3.3) herangezogen. Die (111)- und (222)-Meßprofile wurden zunächst durch Fourier-Entfaltung nach der STOKES-Methode (Kap. 3.1.2.2) bezüglich der instrumentellen Verbreiterung korrigiert. Als Eichprofile dienten jeweils die (111)- und (222)-Linien des Gold-Einkristalls.

In Abb. 54 ist das (111)-Meßprofil (Kreuze) und das mit 16 Fourierkoeffizienten synthetisierte physikalische Profil (gepunktet) dargestellt (siehe auch Abb. 11). Daraus wurde direkt die physikalische Linienbreite entnommen. Anschließend wurde geprüft, welche Näherungsfunktion das physikalische Linienprofil am besten beschreibt. Zu diesem Zweck ist letzteres in Abb. 55 zusammen mit den drei Näherungsfunktionen Gauß (Gl. 7), Cauchy (Gl. 8) und "double-square" (Gl. 9) dargestellt, wobei jeweils auf die Integrale Breite und die Maximalintensität des physikalischen Profils angeglichen wurde. Daraus ist zu entnehmen, daß die "double-square"-Funktion (Gl. 9) den gesamten Verlauf des physikalischen Profils am besten beschreibt. Da die "double-square"-Funktion zwischen der Cauchy-Funktion und der Gauß-Funktion verläuft, wurde für die nachfolgende Linienbreitenanalyse eine Cauchy-Funktion zur Beschreibung der Teilchengrößenverbreiterung und ein Gauß-Profil zur Beschreibung der Spannungsverbreiterung angenommen. Für den (222)-Reflex ergab sich eine optimale Übereinstimmung mit der "double-square"-Funktion. Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße und der mittleren nicht-einheitlichen Gitterspannung

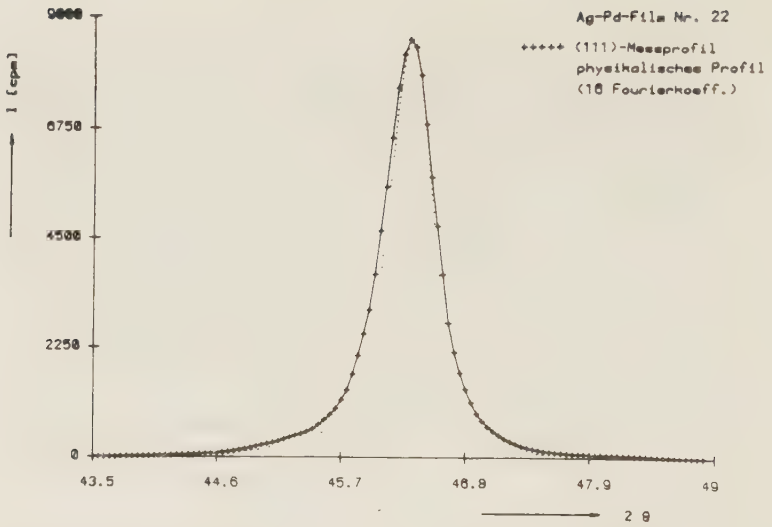


Abb. 54 (111)-Beugungsreflex des Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 22

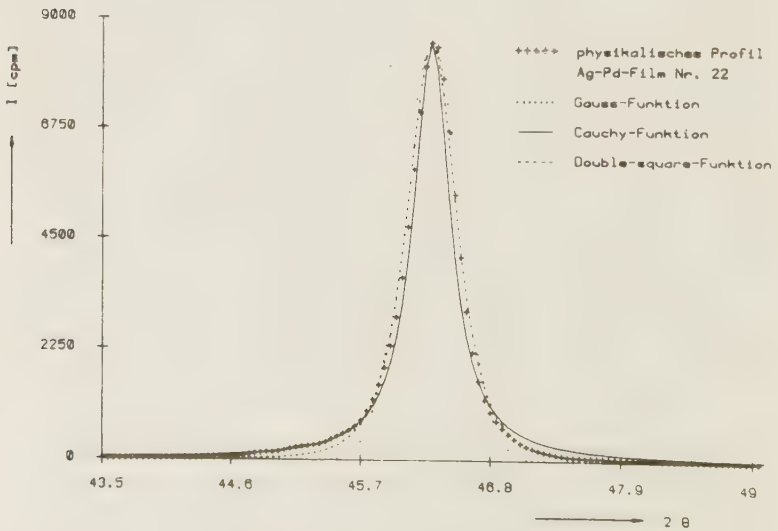


Abb. 55 Beschreibung des physikalischen Profils des Ag-Pd-Films Nr. 22 durch verschiedene Näherungsfunktionen

über die Integralen Breiten wurde daher gemäß Gl. 33 extrapoliert, die Ergebnisse sind in Tab. 21 eingetragen. Die so bestimmte mittlere Kristallitgröße D_{111}^e stimmt bei einem Fehler von etwa 10 % gut mit der durch die AAS-Analyse ermittelten Schichtdicke d_{AAS} überein (siehe Tab. 20).

Die zur Auswertung der Warren-Averbach-Analyse notwendigen Auftragungen des Films Nr. 22 sind in Abb. 56 gezeigt. Die daraus erhaltene mittlere Kristallitgröße und Gitterverzerrung ist ebenfalls in Tab. 21 (Zeile 2) zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen der Varianz-Analyse (Zeile 3) eingetragen. Beide Methoden ergeben weitgehend übereinstimmende Werte für die mittleren Kristallitgrößen, sie liegen jedoch im Vergleich zur Analyse der Integralen Breiten tiefer.

Diese Diskrepanzen sind bei einem Einfluß von Stapelfehlern auf die Linienverbreiterung theoretisch nach Gl. 41 zu erwarten und wurden experimentell auch bestätigt /76,180/. Wegen der in Abb. 54 und 55 sichtbaren Asymmetrie des (111)-Meßprofils von Film Nr. 22 kann auf die Anwesenheit von speziellen Stapelfehlern geschlossen werden, obwohl die beim Vorliegen von Zwillingsstapelfehlern zu erwartende Form nicht beobachtet wird, da der Schwerpunkt des (111)-Profils bei tieferen Beugungswinkeln liegt als das Peak-Maximum (siehe Kap. 3.1.3.4).

Die ermittelten Werte der nicht-einheitlichen Gitterspannungen weisen bei den verschiedenen Methoden nur geringe Streuungen auf (Spalte 5 in Tab.21) und sind mit den für den Palladiumfilm Nr. 19 des Systems Pd/Si(111) gefundenen Werten vergleichbar (siehe Tab. 17). Die Variation der über die Warren-Averbach-Analyse bestimmten $\overline{\epsilon_L}$ -Werte mit der Länge L (siehe Abb. 56c) deutet wieder auf geringe lokale Verzerrungen im Gitter des Legierungsfilms hin.

Vergleichbare Daten von Legierungsfilmen liegen in der Literatur noch nicht vor. Röntgenographische Strukturuntersuchungen wurden lediglich an kaltverformten Feilspänen von

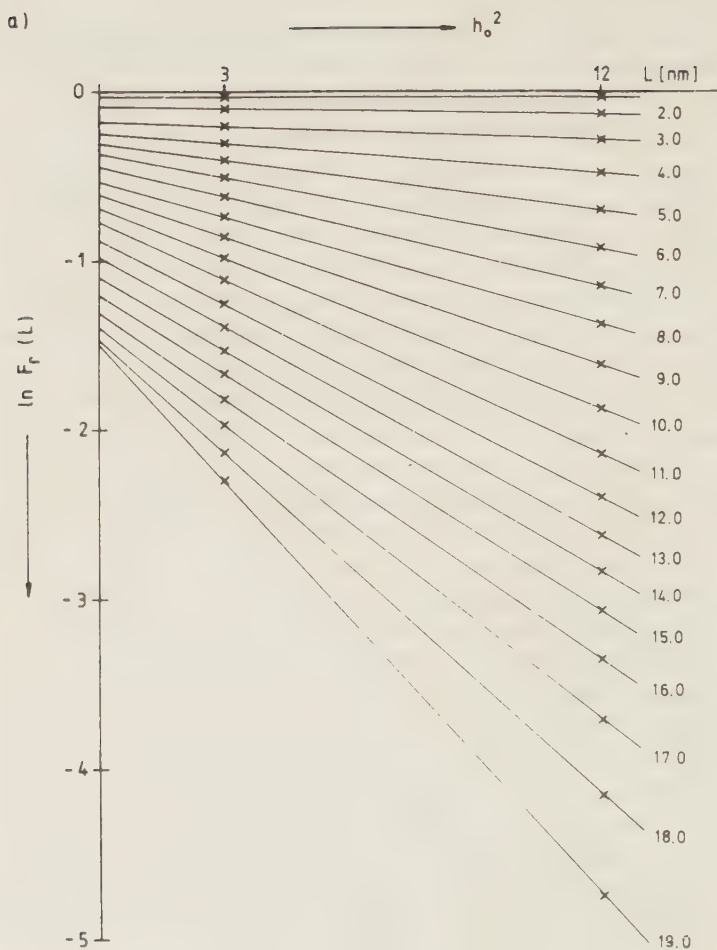


Abb. 56 Warren-Averbach-Analyse von Ag-Pd-Film Nr. 22

a) Auftragung gemäß Gl. 39

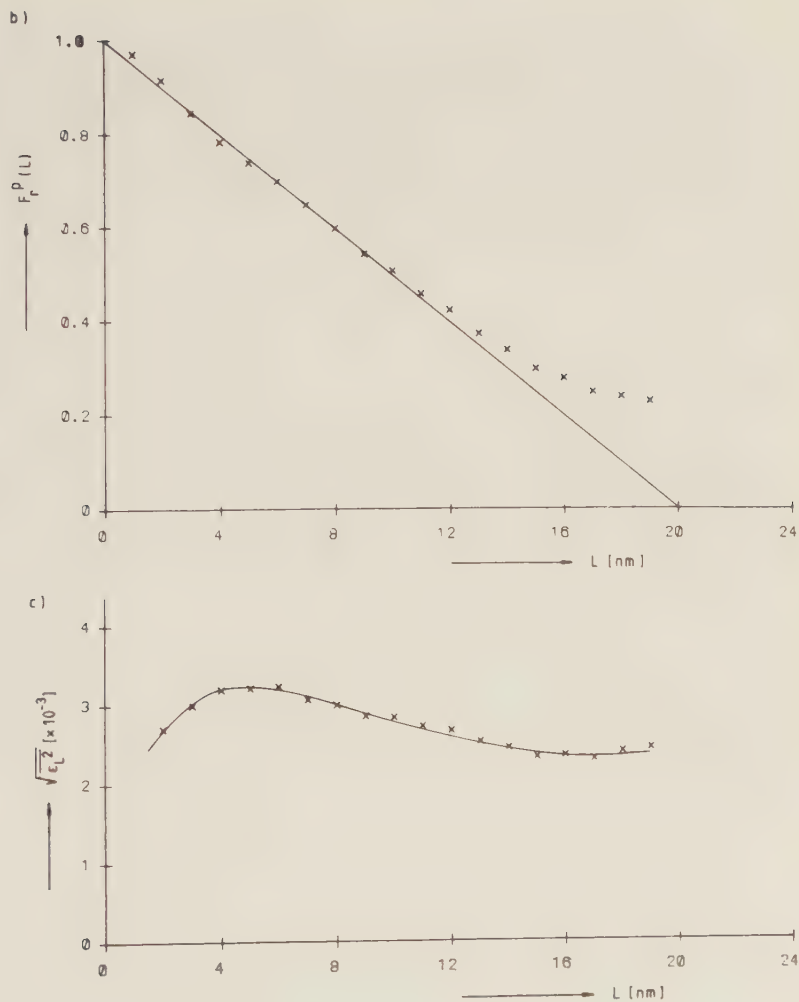


Abb. 56 Warren-Averbach-Analyse von Ag-Pd-Film Nr. 22

b) Auftragung gemäß Gl. 40

c) Abhängigkeit von $\overline{\epsilon_L^2}$ von der Länge L

kompakten Ag-Pd-Legierungen durchgeführt /181,182/. Die dort mittels der Warren-Averbach-Analyse bestimmten nicht-einheitlichen Gitterverzerrungen liegen ebenfalls im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-3}$. In beiden Arbeiten wurde dabei eine Abhängigkeit vom Palladium-Gehalt gefunden mit einem Maximum von $\overline{\epsilon_{111}}$ bei 40-60 Atom-% Palladium.

5.6 Temperungsverhalten

Nach einer zweistündigen Temperung des zunächst bei Raumtemperatur auf Silicium aufgedampften und vermessenen Ag-Pd-Legierungsfilms Nr. 21 (siehe Tab. 20) bei 200° C beobachtet man eine Verschiebung der Winkellage des (111)-Reflexes von $2\theta_0 = 46,10^{\circ}$ nach $2\theta_0 = 44,75^{\circ}$. Die (111)-Reflexlage des getemperten Films entspricht somit der Position des (111)-Reflexes eines etwa 10 nm dicken reinen Silberfilms. Die Diffusion der Palladium-Atome in das Si(111)-Substrat tritt hier also schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein als im Schichtsystem Pd/Ag(111)/Si(111) (siehe Kap. 4.3.6) und führt bei 200° C zu einer vollständigen Entmischung der Legierungsschicht.

Im System Ag-Pd/SiO₂/Si(100) wurde von ANTON /183/ bei Temperaturen oberhalb von 150° C ebenfalls eine Diffusion des Palladiums in das Silicium unter teilweiser Entmischung der Legierungsschichten mit Hilfe von AES und RHEED nachgewiesen.

Da sich die Linienbreiten der (111)-Reflexe vor und nach dem Tempern nur wenig unterscheiden, ändert sich die mittlere Kristallitgröße des entmischten Silberfilms im Vergleich zu der des ursprünglichen Ag-Pd-Legierungsfilms kaum (siehe D_{111}^s -Werte von Film Nr. 21 in Tab. 20, Zeile 13). Im Gegensatz zu Film Nr. 15 des Systems Pd/Ag(111)/Si(111) wird hier offensichtlich eine Koagulation des Silbers während der Entmischung behindert.

Von den auf Glas aufgedampften Ag-Pd-Legierungsfilmen Nr. 24 und 25 wurde zunächst die Textur mit dem Texturanalysator untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die polykristalline Struktur, die beim ungetemperten Film Nr. 23 gefunden wurde, auch beim Tempern auf 200°C erhalten bleibt.

Demgegenüber beobachtet man bei dem auf Glas aufgedampften reinen Silberfilm Nr. 27 eine verstärkte Ausbildung der (111)-Fasertextur nach dem Tempern bei 200°C . Die radiale Halbwertsbreite des (111)-Reflexes beträgt $B_H^r = 2,6^{\circ}$, die Kristallitverkipfung ist demnach nur sehr gering und praktisch identisch mit der, die auch bei dem getemperten Goldfilm Nr. 12 des Systems Au/Glas gefunden wurde (siehe Tab. 7 in Kap. 4.3.2). Diese Umorientierung beim Tempern ist mit dem Koagulationsprozess des Silberfilms verknüpft, da die mittlere Kristallitgröße des Films nach dem Tempern etwa um den Faktor 3 höher liegt als die aufgedampfte Schichtdicke (siehe Tab. 20, Zeile 3 und 13).

Im Gegensatz zu den reinen Silberfilmen auf Glas findet bei den Ag-Pd-Legierungsfilmen keine Koagulation beim Tempern statt. Wie bei den ungetemperten Ag-Pd-Filmen sind die mittleren Kristallitgrößen kleiner als die aufgedampfte Schichtdicke, der Temperungsprozess bei 200°C hat also bei diesen Filmen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Filmstruktur.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Mikrostruktur von im Ultrahochvakuum aufgedampften Au/Cu- und Pd/Ag-Sandwichfilmen, sowie Ag-Pd-Legierungsfilmen auf röntgenographischem Wege untersucht. Als Trägermaterialien dienten vorwiegend Silicium-Einkristalle mit (111)-Schnittflächenorientierung, im Fall der Legierungsfilme auch Glassubstrate.

Durch Analyse der Textur und der Linienprofile der Beugungsreflexe wurden Informationen über die Kristallitorientierung, mittlere Kristallitgröße, Gitterstörungen und Rauigkeit der Filme erhalten. Dabei fanden neben üblichen Näherungsverfahren auch die aussagekräftigere Warren-Averbach-Analyse und die Varianz-Analyse Anwendung. In der Diskussion wurde versucht, die mit Hilfe der verschiedenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse miteinander zu vergleichen und kritisch gegeneinander abzuwägen.

Bei den Messungen stand die Ausweitung des Meßbereiches zu kleinen Schichtdicken hin im Vordergrund, wobei teilweise Abstriche in der Meßgenauigkeit und Nachweisempfindlichkeit bei höher indizierten Reflexen bewußt in Kauf genommen wurden.

Bei den auf Kupferfilm-Unterlagen aufgedampften Goldfilmen wurden analog zum System Au/Si(111) einkristalline Mosaikstrukturen mit ausgeprägter (111)-Vorzugsorientierung und merklichen Zwillingsfehlerdichten erhalten. Im Gegensatz dazu bilden auf Glas aufgedampfte und bei 150° C getemperte Goldfilme (111)-Fasertexturen aus. Bei allen Goldfilmen entsprechen die mittleren Kristallitgrößen der aufgedampften Schichtdicke. Die Gitterverzerrungen in diesen Filmen sind vernachlässigbar gering, lokale Spannungen lassen sich nur mit Hilfe der Warren-Averbach-Linienprofilanalyse nachweisen. Alle Goldfilme weisen eine hohe Planparallelität der Begrenzungsflächen auf, die beim System Au/Si(111) besonders ausgeprägt ist (mittlere Stufenhöhe etwa 3 Atomlagen).

Die getemperten Goldfilme auf Glasträgern sind nahezu monoatomar glatt, was durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden konnte.

Die Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke der auf Cu(111) aufgedampften Goldfilme ergab, daß die Gold-Gitterkonstanten ab etwa 6 nm mit abnehmender Schichtdicke deutlich in Richtung der Kupfer-Gitterkonstanten erniedrigt werden. Der Abfall der Gold-Gitterkonstanten muß auf den Einfluß der Grenzfläche Au/Cu zurückgeführt werden. Röntgenographisch läßt sich allerdings nicht klären, ob dies auf einem pseudomorphen Wachstum von Gold auf Kupfer oder auf einer Legierungsbildung beruht. Die untere Meßgrenze kann bei etwa 1,5 nm festgelegt werden.

Im System Pd/Ag(111)/Si(111) zeigte sich, daß die aufgrund der wesentlich kleineren Abweichung der Gitterkonstanten zwischen Palladium und Silber (ca. 5 %) zu erwartenden stärkeren Grenzflächeneffekte nicht mehr nachgewiesen werden können, da mit abnehmender Palladium-Schichtdicke eine zunehmende Verbreiterung und Überlagerung von Pd(111)- und Ag(111)-Reflex eintritt. Die Palladiumfilme weisen ebenfalls eine ausgeprägte (111)-Ausrichtung und eine geordnete einkristalline Struktur auf, wobei die Zwillingsfehlerdichten geringer sind als im System Au/Cu(111)/Si(111). Bezüglich der Kristallitgrößen und Gitterspannungen ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie bei den Goldfilmen. Demgegenüber weisen direkt auf Silicium-Substrate aufgedampfte Palladiumfilme eine höhere Texturstreuung und höhere nicht-einheitliche Gitterverzerrungen auf, was vermutlich auf einer Silicid-Bildung schon bei Raumtemperatur beruht. Ebenso sind die auf Si(111) aufgedampften Palladiumfilme deutlich rauher als die auf Ag(111) aufgedampften. Beim Tempern von Pd/Ag(111)-Sandwichfilmen tritt erst oberhalb 200° C eine merkliche Diffusion von Palladium in Silber auf, bei 500° C diffundieren die Palladium-Atome in das Silicium-Substrat unter Bildung von Pd₂Si und Koagulation des Silbers zu Inseln.

Bei den durch gleichzeitiges Aufdampfen beider Komponenten hergestellten Ag-Pd-Legierungsfilmen zeigte sich, daß bereits bei Raumtemperatur weitgehend homogene Filme entstehen.

Während sich auf den Silicium(111)-Substraten ebenfalls einkristalline Legierungsfilme mit starker (111)-Vorzugsorientierung ausbilden, können auf Glas nur polykristalline Filme erhalten werden, die aus mehreren Kristallitlagen bestehen.

Die nicht-einheitlichen Gitterspannungen des Systems Ag-Pd/Si(111) sind vergleichbar mit denen des Systems Pd/Si(111), außerdem scheinen spezielle Stapelfehler wegen der beobachteten anomalen Asymmetrie der (111)-Reflexe vorzuliegen.

Beim Tempern auf 200° C werden die Legierungsschichten vollständig entmischt, wobei im Gegensatz zum Sandwich-System Pd/Ag(111) keine Koagulation des Silbers auftritt. Im System Ag-Pd/Glas ergeben sich gegenüber den ungetemperten Filmen kaum Änderungen der Mikrostruktur, insbesondere tritt im Vergleich zum System Ag/Glas keine Koagulation zu Inseln auf.

Anhang I

Computerprogramm zur Ausführung der Fourier-Entfaltung
(Kap. 3.1.2.2) und der Warren-Averbach-Analyse (Kap. 3.1.3.2)

Mit Hilfe des Programms werden gleichzeitig die Integralen
Breiten B_0 und B , die Schwerpunkte C und die Varianzen W des
Eichprofils (G), Meßprofils (H) und physikalischen Profils (F)
berechnet.

```
10 REM *** PROGRAMM STOEß WARREN-AVERBACH-ANALYSE MIT "FOURIER-ENTFALTUNG" ***
11 REM
12 OPEN#4:OPEN#4:1:OPEN#4:1
20 DIM A(400),H(400),F(400),FF(400),D(400),W(400),J(400)
25 DIM G(50),G1(50),H(50),H1(50),FF(50),F1(50)
40 INPUT "00" ORTUM : "00"
41 PRINT#4: ORT# 1 : ** STOEß WARREN-AVERBACH-ANALYSE ** :PRINT#1
44 PRINT#1:FF(ORT#1):ORF# 1:ORF(ORT#1) : "00":FF(ORT#1)
45 INPUT "000" NAME DES SPEKTRUMS : "00"
46 INPUT "000" REFLEX-INDIZIERUNG : "00"
47 INPUT "000" EICHPROFIL : "00"
50 PRINT "00" ALLE WINKELORTEN IN 2+THETA UND IN GRAD ANGEBEN
55 PRINT "00" EINGABEDATEN EICHPROFIL G
56 INPUT "0000" ANFANGSWINKEL GR:OR
57 INPUT "000" ENDWINKEL GR:GE
58 INPUT "000" WINKEL AM SCHWERPUNKT GR:OG
59 PRINT "00" ORF# : "00"
62 INPUT "0000" WINKELSCHRITTWEITE = INTERVALL EINHEITSL. : "00"
63 PRINT "000" EINGABEDATEN MEßPROFIL H :
64 INPUT "0000" ANFANGSWINKEL H:ORH
65 INPUT "000" ENDWINKEL H:GEH
66 INPUT "0000" WINKEL AM URSPRUNG H:OH
100 INPUT "0000" WINKELSCHRITTWEITE DER EINGABEEBENEN : "00"
105 INPUT "0000" INTENSITÄT AM PEAK-MA IMMM. INT:IM
110 INPUT "0000" LÄNGE DER VERWENDETEN FUENTENSTRALUNG : L1:MM:WL:ML
112 REM
115 GO=INT (GE-OR)/IL+1.5
120 PRINT#1:PRINT#1:PRINT#1:ORF# 1:ORF(ORT#1) : "00":FF(ORT#1)
121 PRINT#1:PRINT#1:CHR$(1) : "REFLEX" : "00":FF(ORT#1) :PRINT#1
125 PRINT#1:PRINT#1:CHR$(1)"EICHPROFIL" : "00":FF(ORT#1)
126 PRINT#1:"EINGABEDATEN EICHPROFIL G(ORT): ANFANGSWINKEL GR = "OR:" GRAD"
130 PRINT#1:PRINT#1:SPC(30)"ENDWINKEL GE = "GE:" GRAD":PRINT#1
150 PRINT#1:SPC(30)"WINKEL AM SCHWERPUNKT OG = "OG:" GRAD":PRINT#1
160 PRINT#1:SPC(30)"WINKELSCHRITTWEITE=INTERVALLEINHEITSL. IL = "IL:" GRAD"
170 PRINT#1:PRINT#1:"ANZAHL DER EICHPUNKTE GM = "GM:PRINT#1
175 REM
180 M=0:1** 150
185 W0=HE-OR*MM:180
190 A3=WL/COS(M)*WB
205 HM=INT (HE-OR+GM+1.5)
210 A=INT (1000*(HE-OR+IL+0.5)/1000)
215 W=SM*IL
220 GO=GM+1+1
230 REM *** EICHOARTEN-EINGABE ***
240 PRINT "0"
245 PRINT "EICHOARTEN-EINGABE VON FLOPPY "
250 PRINT "000" JA = 000:PRINT "0" NEIN = 000"
255 GETA$:IF A$="" THEN GOTO
260 IF A$="" THEN GOTO 1050
265 PRINT "0" :FOR I=1 TO GO:PRINT "G(I) = ":
270 INPUT G(I):PRINT
```

```

335 NEXT I
340 PRINT "000000 SIND ALLE ZAHLEN VON G-I KORREKT ?"
342 PRINT "00000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
344 GETX$:IFX$="" THEN 344
345 IFX$="N" THEN PRINT:INPUT " WELCHES I ?":I:PRINT:PRINT " G(I) = ":INPUT G(I) :
GOTO 340
350 PRINT "DATENSPEICHERUNG AUF FLOPPY ?"
352 PRINT "000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
353 GETX$:IFB$="" THEN 353
355 IFB$="J" THEN GOSUB 1010
358 PRINT "000 AUSDRUCKEN DER EICHPROFILDATEN ?"
360 PRINT "0000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
361 GETY$:IFY$="" THEN 361
362 IFY$="N" THEN GOTO 378
365 PRINT#1:PRINT#1," X WINKEL G(I)":PRINT#1
367 FOR I=1 TO GM
370 I=I+1
372 PRINT#1,X,GR,G(I)
374 GR=1000+GR+IL*1000
376 NEXT I
377 GR=GR+IL+GE+GC+1
378 PRINT "00000 SICH RECHNE SCHWERPUNKT UND VARIANZ AUS ? 00000"
379 SG=0:CG=0
380 FOR I=1 TO GM
382 SG=SG+G(I)
384 W I=GR
386 CG=CG+GR*G(I)
388 GR=1000+GR+IL*1000
390 NEXT I
392 CG=CG/SG
400 PRINT#1:PRINT#1,"SUMME DER G-WERTE SG = ":SG:PRINT#1
405 PRINT#1,"WINKELLAGE DES SCHWERPUNKTES CG = ":CG:" GRAD":PRINT#1
407 REM # BERECHNUNG DER VARIANZ WG DES EICHPROFILS #
410 SV=0
415 FOR I=1 TO GM
420 AG=W I-CG+12
425 SV=SV+AG*G(I)
435 NEXT I
440 WG=SV/SG
445 PRINT#1,"VARIANZ DES EICHPROFILS WG = ":WG:" GRAD":PRINT#1
452 PRINT"0":PRINT"MESS-DATENEINGABE VON FLOPPY ?"
453 PRINT "000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
455 GETC$:IFC$="" THEN 455
457 IFC$="J" THEN GOTO 1200
460 PRINT"0":FOR I=1 TO HM:PRINT " H(I) = ":
465 INPUT H(I):PRINT
470 NEXT I
475 PRINT "000000 SIND ALLE ZAHLEN VON H-I KORREKT ?"
480 PRINT "00000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
485 GETX$:IFX$="" THEN 485
490 IFX$="N" THEN PRINT:INPUT " WELCHES I ?":I:PRINT:PRINT " H(I) = ":INPUT H(I) :
GOTO 475
495 PRINT "DATENSPEICHERUNG AUF FLOPPY ?"
497 PRINT "000 JA = 0J00":PRINT"0 NEIN = 0N00"
498 GETD$:IFD$="" THEN 498
500 IFD$="J" THEN GOSUB 1300
505 PRINT#1:PRINT#1,CHR$(1),"MESSPROFIL : ":S$:" ":R$:" ":PRINT#1
508 PRINT#1,"EINGABEDATEN MESSPROFIL H(K) : ANFANGSWINKEL HA = ":HA:" GRAD"
510 PRINT#1:PRINT#1,SPC(31),"ENDWINKEL HE = ":HE:" GRAD":PRINT#1
512 PRINT#1,SPC(31),"WINKEL AM URSPRUNG HC = ":HC:" GRAD":PRINT#1
514 PRINT#1,SPC(31),"WINKELSCHRITTWEITE SW = ":SW:" GRAD":PRINT#1
516 PRINT#1,SPC(31),"INTENSITAET AM PEAK-MAXIMUM IM = ":IM:PRINT#1
518 PRINT#1,"ANZAHL DER MESSPUNKTE HM = ":HM:PRINT#1
520 PRINT#1,"ANZAHL DER INTERVALLA A = ":A:PRINT#1

```

```

522 PRINT#1;PRINT#1," DATEN-NAME : ";C$;PRINT#1
525 PRINT#1," X WINKEL H(X)";PRINT#1
530 SH=0;C=0
531 XA=HA-HC
533 FORI=1TOHM
535 SH=SH+H(I)
537 X=SGN(XA)*INT(ABS(XA/IL)*1000+0.5)/1000
539 WI=X*IL+HC
540 PRINT#1,"X, WI, H, I"
545 C=C+(WI*H/I)
550 XA=XA+SW
555 WI(I)=WI
560 NEXTI;PRINT#1
562 CH=C/SH
563 BO=SH/IM*SW
565 PRINT#1,"SUMME DER H-WERTE SH = ";SH;PRINT#1
566 PRINT#1,"INTEGRALE BREITE BO = ";BO;" GRAD";PRINT#1
568 PRINT#1,"WINKELLAG E DES SCHWERPUNKTES CH = ";CH;" GRAD";PRINT#1
570 GOSUB1400: REM BERECHNUNG DER VARIANZ DES MESSPROFILS
572 PRINT#1,"VARIANZ DES MESSPROFILS WH = ";WH;" GRAD";PRINT#1
573 PRINT#1;PRINT#1,"FIKTIVE LÄNGE AB = ";AB;" ANG.";PRINT#1
575 INPUT"ABWÄRTS HARMON. NUMMER DER ZU BERECHNENDEN FOURIERKOEFFIZIENTEN NM:"NM
578 INPUT"ABWÄRTS SCHRITTWEITE T DER HARMONISCHEN NUMMERN N:"T
580 B=2*PI/A
585 PRINT#1;PRINT#1,CHR$(1)"FOURIERKOEFFIZIENTEN ";B$;" ";B$;" ";PRINT#1
590 PRINT#1," N L GR(L) GI(L) HP(L) HI(L) FR(L) "
595 PRINT#1,"FI(L) LN(FR)";PRINT#1
615 K=0
616 F$="999.99 9999.9 99.9999 99.9999 99.9999 99.9999 99.9999 99.9999 99.9999"
617 F$=F$+"99.9999"
618 PRINT#3,F$
620 FORN=0TOMSTEF
621 F=H+1
625 L=N*AB
630 REM BERECHNUNG DER FOURIERKOEFFIZIENTEN DES SICHPROFILS
640 GR=0
650 GI=0
660 FORI=1TOGM
670 GR=GR+COS(B*N*I)*H(I)-GR+*COS(I-BO)
680 GI=GI+SIN(B*N*I)*H(I)-GI+*SIN(I-BO)
690 NEXTI
700 GR=GR/BOF
710 GI=GI/BOI
720 REM BERECHNUNG DER FOURIERKOEFFIZIENTEN DES GEMESSENEN PROFILS
730 HP=0
740 HI=0
750 HA=HA-HC
760 FORI=1TOHM
770 HP=HP+COS(B*N*I)*H(I)/SH
780 HI=HI+SIN(B*N*I)*H(I)/SH
790 HA=XA+SW
800 NEXTI
810 HP(K)=HP;HI(K)=HI
820 REM BERECHNUNG DER FOURIERKOEFFIZIENTEN DES PHYSIKALISCHEN PROFILS
830 O=GR*(K+2)+GI*(K+2)
840 FIK(K)=HP(K)*GR(K)+HI(K)*GI(K)*O
850 FIK(K)=HI(K)*GR(K)-HP(K)*GI(K)*O
860 PRINT#2,IN(L),GR(L),GI(L),HP(L),HI(L),FR(L),FI(L)
882 IFPR(K)=0THENPRINT#2;GOTO880
884 LN=LOG(FR(K))
886 Y=SGN(LN)*INT(ABS(LN)*1000+0.5)/1000
887 PRINT#2,Y
890 NEXTN;PRINT#1;PRINT#1

```

```

893 PRINT"000SYNTHESE DES PHYSIKAL. LINIENPROFILS ERWUNSCHT ?"
895 PRINT"000 JA = 1:PRINT"0 NEIN = 2:"
896 GET#1:IF#1=""THEN895
897 IF#1="N"THEN80045
900 REM BERECHNUNG DER FUNKTIONSWERTE DES PHYSIKALISCHEN PROFILS
905 PRINT#1,CHR$(1)+"SYNTHESE DES PHYSIKALISCHEN PROFILS":PRINT#1
910 INPUT"000 MAX.HARM.NUMMER DER ZU BERUECKSICHTIGENDEN FOURIERCOEFF. NG="NG
920 PRINT#1,"ZAHL DER BERUECKSICHTIGTEN FOURIERCOEFFICIENTEN NG =" :NG
925 PRINT#1:PRINT"00 *** WICHT RECHNE! BITTE WARTEN! ***"
928 :A=HA-HC:X=HE-HC
929 SF=0:I=0:O=0
930 A=SON(A*(INT(ABS(A*IL+1000+0.5*1000)/E=INT(A*E*IL+0.5
931 FORX=ATOESTEPWV
932 I=I+1
933 W(I)=X*IL+HC
935 FR=0
940 FI=0
942 K=0
945 FORN=ITONGSTPT
947 K=K+1
950 FR=FR+COS(3*PI*N*FR*K+1
955 FI=FI+SIN(3*PI*N*FI*K+1
960 NEXTN
961 FM=FR*1/2+FR*FI
962 IF K<0 THEN FX=0
963 FI=FX:IF K(I)>FM THEN FM=F*I
964 O=O+W(I)*FI
965 SF=SF+FI
966 NEXTI
967 F=IM*FM
968 FOR U=1 TO I
969 FIU=F*U*PI
970 NEXTU
971 CF=O/SF:B=SF*FM/SU
972 GOSUB1500:FEM # BERECHNUNG DER VARIAND DES PHYSIKAL. PROFILE #
973 PRINT"000 RUECKFALTUNG ERWUNSCHT ?"
974 PRINT"000 JA = 1:PRINT"0 NEIN = 2:"
975 GET#1:IF#1=""THEN974
977 IF#1="N"THEN90045
978 F=SF*SF
979 PRINT#1,"F = " :F:PRINT#1
980 PRINT#1," WINKEL F= " :F*PI/180
981 B$="399.9 399.9 39.9999 39.9999 39.9999 39.9999"
982 PRINT#1,B$:PRINT#1:I=0
983 FORJ=ATOESTEPWV
985 I=I+1
989 PRINT#1,"J+IL+AL*F I :F+I+J*F+AL*F I
990 NEXT J
991 PRINT#1:PRINT#1,"SUMME DER F(I)-WERTE SF*F = " :SF*F
992 PRINT#1:PRINT#1,"MITTELGE HEUENHUNG F*F = " :F*F
993 PRINT#1,"INTEGRALE BREITE B = " :B:" GRAD":PRINT#1
994 PRINT#1,"WINKELLAG DES SCHWERPUNKTES CF = " :CF:" GRAD":PRINT#1
995 PRINT#1,"VARIAND DES PHYSIKALISCHEN PROFILS VF = " :VF:" GRAD":PRINT#1
996 PRINT"000SYNTHESE MIT ANDERER ANZAHL VON FOURIERCOEFF. ERWUNSCHT
997 PRINT"000 JA = 1:PRINT"0 NEIN = 2:"
998 GET#1:IF#1=""THEN996
999 IF#1="N"THEN910
1000 PRINT"000NEUE DATEN "
1001 PRINT"000 JA = 1:PRINT"0 NEIN= 2:"
1002 GET#1:IF#1="" THEN1002
1003 IF#1="N"THEN95
1004 CLOSE1:CLOSE2:CLOSE3
1005 END

```

```

1010 REM *** UNTERPROGRAMM EICHDATEN-SPEICHERUNG AUF FLOPPY ***
1015 INPUT "EICHNAME":B$:DOPEM#4, B$ : J
1016 FOR I=1 TO GM:PRINT#4,B$:I :NEXT I
1020 DOLODE#4
1030 RETURN
1040 REM
1050 REM *** UNTERPROGRAMM EICHDATEN-EINGABE VON FLOPPY ***
1055 INPUT "EICHNAME":B$
1060 DOPEM#4, B$
1065 PRINT "Q"
1070 FOR I=1 TO GM:INPUT#4,B$:I :PRINT#4, I : B$:I
1080 NEXT I
1090 DOLODE#4
1100 GOTO340
1110 REM
1120 REM *** UNTERPROGRAMM MESS-DATENEINGABE VON FLOPPY ***
1125 INPUT "EICHNAME":B$
1130 DOPEM#4, B$
1135 PRINT "Q"
1140 FOR I=1 TO HM:INPUT#4,H$:I :PRINT#4, I : H$:I
1150 NEXT I
1160 DOLODE#4
1170 GOTO475
1180 REM
1190 REM *** UNTERPROGRAMM MESS-DATEN-SPEICHERUNG AUF FLOPPY ***
1195 INPUT "EICHNAME":B$:DOPEM#4, B$ : J
1200 FOR I=1 TO HM:PRINT#4,H$:I :NEXT I
1210 DOLODE#4
1220 RETURN
1230 REM
1240 REM *** UNTERPROGRAMM VARIANC-BERECHNUNG DES MESSPROFILS ***
1245 PRINT "EICH" *** SICH BERECHNE DIE VARIANC ***
1250 S=0
1260 FOR I=1 TO HM
1265 A$=W(I) : H$=H(I)
1270 S=S+(A$*H$)
1280 NEXT I
1290 W$=S/HM
1300 RETURN
1310 REM
1320 REM *** UNTERPROGRAMM VARIANC-BERECHNUNG DES PHYSICAL. PROFILS ***
1325 S=0
1330 FOR I=1 TO HM
1335 A$=W(I) : F$=F(I)
1340 S=S+(A$*F$)
1350 NEXT I
1360 W$=S/HM
1370 RETURN
1380 REM
1390 REM *** UNTERPROGRAMM FUEHFAKTUNG ***
1405 REM # BERECHNUNG DER EICHPUNKTE FUER FUEHFAKTUNG #
1408 PRINT "EICH" *** SICH BERECHNE BITTE WARTEN ***
1410 IG=GM+1:J=1
1415 G=INT(I/2+0.5)+L+1
1420 I=GG+(G-1)*J+WM
1430 GJ=0
1440 FOR I=1 TO G
1450 GJ=GJ+G-I
1460 GJ=GJ+G+1
1470 I=I+WM
1480 NEXT I

```

```
1690 REM # AUSFUEHRUNG DER FALTUNG #
1710 CA=C+1/2
1720 SD=0
1725 EN=AM-CA+1
1730 FOR J=CATOEN
1740 IN=0
1750 FOR I=1TOC
1760 IN=IN+52*I+4F(J-I+CA)/50
1770 NEXT I
1780 HF(J)=IN
1800 DO J=HF(J)/SF-H(J)/SH/2+H(J)/H+100
1810 SD=SD+ABS(D(J))
1820 NEXT J
1845 MD=SD*(J-CA)
1850 FOR J=EN+1TOAM
1855 HF(J)=0
1860 DO J=0
1865 NEXT J
1870 RETURN
```


Literaturverzeichnis

1. R. W. Berry, P. M. Hall und M. T. Harris, Thin Film Technology, D. van Nostrand Company, Princeton, New Jersey 1968.
2. A. C. Tickle, Thin Film Transistors, John Wiley & Sons, New York 1969.
3. G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.
4. K. N. Tu und S. S. Lau, in: Thin Films - Interdiffusion and Reactions (J. M. Poate, K. N. Tu und J. W. Mayer, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York 1978.
5. J. Maissel und R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw Hill, New York 1970.
6. J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, London 1975.
7. G. Ertl, Electron and Ion Spectroscopy of Solids, New York 1978.
8. R. W. Vook, in: Epitaxial Growth, Part A (J. W. Matthews, Hrsg.), Academic Press, New York 1975.
9. G. A. Walker, J. Vac. Sci. Technol. 7 (1969) 465.
10. P. Wißmann, in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 77, Springer Verlag, Berlin 1975.
11. F. Jona und J. A. Strozier, in: Epitaxial Growth, Part A (J. W. Matthews, Hrsg.), Academic Press, New York 1975.
12. H. Geiger, Dissertation, Universität Erlangen 1979.
13. D. W. Pashley, Advan. Phys. 5 (1956) 173.
14. P. W. Palmberg und T. N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425.
15. E. Bauer, Phys. Letters 26A (1968) 530.
16. B. Biloen, R. Bouwman, R. A. van Santen und H. H. Brongersma, Appl. Surf. Sci. 2 (1979) 532.
17. W. Heiland, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 282.
18. E. Bauer, Z. Kristallogr. 107 (1956) 265.

19. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley und M. J. Whelan, *Electron Microscopy of thin Crystals*, Butterworths, London 1965.
20. P. Wißmann und Y. Summa, *Vakuum-Technik* 22 (1973) 116.
21. H. Zitzmann, *Dissertation*, Universität Erlangen 1980.
22. K. Häupl, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen 1982.
23. K. Häupl und P. Wißmann, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314 (1983) 337.
24. J. H. van der Merwe, in: *Grundprobleme der Physik dünner Schichten*, Proc. Intern. Symp., Clausthal-Göttingen 1966.
25. G. Rossi, I. Abbati, I. Lindau und W. E. Spicer, *Appl. Surf. Sci.* 11/12 (1982) 348.
26. W. Fischer und P. Wißmann, *Z. Naturforsch.* 31a (1976) 183.
27. B. E. Warren, *Prog. Metal Phys.* 8 (1959) 147.
28. A. J. C. Wilson, *Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie*, Philips Technische Bibliothek, Eindhoven 1965.
29. R. L. Moss und L. Whalley, *Advan. Catal.* 22 (1972) 115.
30. K. Christmann und G. Ertl, *Thin Solid Films* 28 (1975) 1.
31. W. Fischer, H. Geiger, P. Rudolph und P. Wißmann, *Appl. Phys.* 13 (1977) 245.
32. W. Fischer, *Dissertation*, Universität Erlangen 1976.
33. P. Klimanek, in: *Handbuch der Festkörperanalyse* (O. Brummer, Hrsg.), Vieweg Verlag, Braunschweig 1980.
34. H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, Verlag R. Oldenbourg, München 1962.
35. H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York 1974.
36. A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc. (London)* 56 (1944) 174.
37. F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. A* 166 (1938) 16.
38. A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.* 2 (1949) 245.
39. J. I. Langford und A. J. C. Wilson, in: *Crystallography and Crystal Perfection* (G. N. Ramachandran, Hrsg.), Academic Press, London 1963.

40. A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. 105 (1944) 393.
41. S. Ergun, J. Appl. Cryst. 1 (1968) 19.
42. Z. Mencik, J. Appl. Cryst. 7 (1974) 44.
43. J. W. M. DuMond und H. A. Kirkpatrick, Phys. Rev. 37 (1931) 136.
44. W. A. Rachinger, J. Sci. Instrum. 25 (1948) 254.
45. L. I. Mirkin, Handbook of X-ray Analysis of Polycrystalline Materials, Consultants Bureau, New York 1964.
46. B. E. Warren und J. Biscoe, J. Amer. Ceram. Soc. 21 (1938) 49.
47. F. R. L. Schoening, J. N. van Niekerk und R. A. W. Haul, Proc. Roy. Soc. 65 (1952) 528.
48. A. Gangulee, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 272.
49. A. Kidron und R. J. de Angelis, Acta Cryst. A 27 (1971) 596.
50. R. Narayan, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 351.
51. R. Delhez und E. J. Mittemeijer, J. Appl. Cryst. 8 (1975) 609.
52. R. W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1965.
53. W. Ruland, J. Appl. Cryst. 1 (1968) 90.
54. F. R. L. Schoening, Acta Cryst. 23 (1967) 535.
55. A. R. Stokes, Proc. Phys. Soc. (London) A 61 (1948) 382.
56. E. C. Titchmarsh, Introduction to the Theorie of Fourier Integrals, Oxford Univ. Press, Oxford 1975.
57. C. N. J. Wagner, in: Local Atomic Arrangements studied by X-ray Diffraction, AIME Symp. Chicago 1965, Gordon & Breach, New York 1967.
58. R. J. de Angelis, in: Local Atomic Arrangements studied by X-ray Diffraction, AIME Symp. Chicago 1965, Gordon & Breach, New York 1967.
59. R. A. Young, R. J. Gerdes und A. J. C. Wilson, Acta Cryst. 22 (1967) 155.
60. R. Delhez und E. J. Mittemeijer, J. Appl. Cryst. 8 (1975) 612.

61. N. C. Halder, Z. Naturforsch. 34a (1979) 176.
62. A. Kidron und J. B. Cohen, J. Appl. Cryst. 6 (1973) 8.
63. P. Scherrer, Gött. Nachr. 2 (1918) 98.
64. H. P. Klug und L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, New York 1954.
65. W. L. Bragg, The Crystalline State, Vol. I, A General Survey, G. Bell, London 1949.
66. A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc. 38 (1942) 313.
67. N. C. Halder und C. N. J. Wagner, Acta Cryst. 20 (1966) 312.
68. P. McKeehan und B. E. Warren, J. Appl. Phys. 24 (1953) 52.
69. C. N. J. Wagner, Acta Met. 5 (1957) 477.
70. C. S. Barrett, Phys. Rev. 81 (1951) 311.
71. C. N. J. Wagner, A. S. Tetelmann und H. M. Otte, J. Appl. Phys. 33 (1962) 3080.
72. G. Wedler und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 23a (1968) 1544.
73. R. W. Vook und F. Witt, J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 243.
74. F. R. L. Schoening, Acta Cryst. 18 (1965) 975.
75. M. Atasagun und R. W. Vook, J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 362.
76. S. P. Sen Gupta, Acta Cryst. 21 (1966) 820.
77. B. E. Warren und B. L. Averbach, J. Appl. Phys. 21 (1950) 595.
78. B. E. Warren und B. L. Averbach, J. Appl. Phys. 23 (1952) 1059.
79. B. E. Warren, J. Appl. Phys. 32 (1961) 2428.
80. B. E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Comp., Reading, Massachusetts 1969.
81. R. Delhez und E. J. Mittemeijer, J. Appl. Cryst. 9 (1976) 233.
82. C. N. J. Wagner, Z. Metallkde. 51 (1960) 259.
83. M. Wilkens und R. J. Hartmann, Z. Metallkde. 54 (1963) 676.

84. A. Segmüller. Z. Metallkde. 54 (1963) 247.
85. R. Schneider, G. Eichkorn und H. Fischer, Z. Metallkde. 58 (1967) 339.
86. G. Gilli und P. A. Borea, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 205.
87. R. Delhez, T. H. de Keijser und E. J. Mittemeijer, Fresenius Z. Anal. Chem. 312 (1982) 1.
88. R. J. Hartmann und E. Macherauch, Z. Metallkde. 54 (1963) 161.
89. M. Wilkens, Z. Naturforsch. 17a (1962) 277.
90. M. Wilkens, J. Appl. Cryst. 12 (1979) 119.
91. E. N. Aqua und C. N. J. Wagner, Phil. Mag. 9 (1964) 565.
92. A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. (London) 80 (1962) 286.
93. J. I. Langford und A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102.
94. A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. (London) 81 (1963) 1963.
95. J. I. Langford, J. Appl. Cryst. 1 (1968) 48.
96. M. De und S. P. Sen Gupta, J. Phys. D: Appl. Phys. 3 (1970) 33.
97. M. S. Paterson, J. Appl. Phys. 23 (1952) 805.
98. C. A. Johnson, Acta Cryst. 16 (1963) 490.
99. C. N. J. Wagner, Acta Met. 5 (1957) 427.
100. S. Sen, S. K. Halder und S. P. Sen Gupta, J. Phys. D 8 (1975) 1709.
101. P. Wißmann und H. Zitzmann, Vakuum-Technik 31 (1982) 195.
102. J. B. Cohen und C. N. J. Wagner, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2073.
103. A. Gangulee, J. Appl. Phys. 43 (1972) 867.
104. M. Hecq, A. Hecq und J. I. Langford, J. Appl. Phys. 53 (1982) 421.
105. G. Wedler und M. Fouad, Z. f. Physikal. Chemie 40 (1964) 12.
106. L. Ohlidal und K. Navratil, Thin Solid Films 31 (1976) 223.
107. O. Hunderi, Surface Sci. 96 (1980) 31.

108. E. Schmiedl, P. Wißmann und E. Wittmann, Surface Sci. 135 (1983) 341.
109. E. Schmiedl und P. Wißmann, Vakuum-Technik 33 (1983) 78.
110. K. Truszkowska und M. Jose-Yacamán, Appl. Opt. 21 (1982) 4465.
111. E. P. Bertin, in: Physical Measurements and Analysis of thin Films (E. M. Murt und W. G. Guldner, Hrsg.), Plenum Press, New York 1969.
112. P. Croce, G. Devant, M. G. Sere und M. F. Verhaeghe, Surface Sci. 22 (1970) 173.
113. J. M. Bennett, Appl. Opt. 15 (1976) 2705.
114. G. E. Sommergren, J. Opt. Soc. Am. 69 (1979) 1404.
115. R. J. Whitefield, Appl. Opt. 14 (1975) 2480.
116. J. M. Bennett und J. H. Dancy, Appl. Opt. 20 (1981) 1785.
117. G. Rassigni, F. Vernier, M. Rassigni und J. P. Palmari, Phys. Rev. B 27 (1983) 819.
118. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Appl. Phys. Letters 49 (1982) 178.
119. H. Raether, Surface Sci. 140 (1984) 31.
120. F. Fischer und P. Wißmann, Appl. Surface Sci. 11/12 (1982) 109.
121. B. Borie, J. Appl. Cryst. 14 (1981) 219.
122. F. Fischer und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 34a (1979) 1369.
123. P. Croce, G. Devant, M. Gandais und A. Marraud, Acta Cryst. 15 (1962) 424.
124. J. M. Bennett, Proceed. 8th Intern. Vac. Congr. Cannes 1980.
125. K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.
126. R. W. Vook und F. Witt, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2169.
127. G. Wedler und P. Wißmann, Thin Solid Films 2 (1968) 391.
128. R. W. Vook und F. Witt, J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 49.
129. Powder Data File, Amer. Soc. for Testing Materials, Philadelphia, Pennsylvania 1967.

130. G. Wassermann und J. Grewen, Texturen metallischer Werkstoffe, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
131. S. Haussühl, Kristallstrukturbestimmung, Taschentext 65.
132. L. Bakker, Z. Phys. 212 (1968) 104.
133. W. Fischer und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 31a (1976) 190.
134. E. R. Thompson und K. R. Lawless, Electrochim. Acta 14 (1969) 269.
135. O. Haase, Z. Naturforsch. 11a (1956) 862.
136. H. Geiger und P. Wißmann, Appl. Surface Sci. 5 (1980) 153.
137. ASTM-Kartei, Nr. 4-784.
138. J. E. Davey und R. H. Deiter, J. Appl. Phys. 36 (1965) 284.
139. M. Adamov, P. Perović und T. Nenadović, Thin Solid Films 24 (1974) 89.
140. R. T. S. Shiah und R. W. Vook, Surface Sci. 38 (1973) 357.
141. F. C. Frank und J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London) A 198 (1949) 205, 216.
142. J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys. 34 (1963) 117, 123.
143. J. Woltersdorf, Appl. Surface Sci. 11/12 (1982) 517.
144. D. W. Pashley, in: Recent Progress in Surface Science, Vol. 3, Academic Press, New York 1970.
145. J. E. Macur und R. W. Vook, Thin Solid Films 66 (1980) 371.
146. R. W. Vook, C. T. Horng und J. E. Macur, J. Cryst. Growth 31 (1975) 353.
147. W. A. Jesser und D. Kuhlmann-Wilsdorf, Phys. Status Solidi 19 (1967) 95.
148. E. Bauer und H. Poppa, Thin Solid Films 12 (1972) 167.
149. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer Verlag, Berlin 1971.
150. M. J. Stowell, in: Epitaxial Growth, Part B (J. W. Matthews, Hrsg.), Academic Press, New York 1975.
151. R. S. Smith, IBM J. Res. Div. 4 (1960) 205.
152. F. Lihl, H. Ebel und G. Stahl, Acta Phys. Austr. 28 (1968) 279.

153. S. Seitsonen und P. Inkinen, J. Appl. Cryst. 7 (1974) 65.
154. M. von Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg Verlag, Braunschweig 1970.
155. G. N. Burland und P. J. Dobson, Thin Solid Films 75 (1981) 383.
156. S. S. Chao, R. W. Vook und E. A. Knabbe, Proceed. 8th Intern. Vac. Congr., Vol. I, Cannes 1980.
157. E. Pippel, Phys. stat. sol. (a) 67 (1981) 443.
158. D. Cherns und M. J. Stowell, Thin Solid Films 37 (1976) 249.
159. C. N. J. Wagner und E. N. Aqua, Adv. X-ray Analysis 7 (1964) 46.
160. R. M. Tromp, E. J. van Loenen, M. Iwami, R. G. Smeenk, F. W. Saris, F. Nava und G. Ottaviani, Surface Sci. 124 (1983) 1.
161. K. Okuna, T. Ito, M. Iwami und A. Hiraki, Solid State Comm. 44 (1982) 209.
162. M. Hansen, Constitution of binary Alloys, McGraw Hill, New York 1958.
163. R. Suhrmann und W. Berndt, Z. Physik 115 (1940) 17.
164. G. Wedler, F. J. Bröcker, H. G. Kock und C. Wölfling, in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Proc. Intern. Symp., Clausthal-Göttingen 1966.
165. J. Angilello, F. d'Heurle, S. Peterson und A. Segmüller, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 471.
166. R. W. Bower, D. Sigurd und R. E. Scott, Solid State Electron. 16 (1973) 1461.
167. ASTM-Kartei, Nr. 6-0559.
168. R. Tromp, E. J. van Loenen, M. Iwami, R. Smeenk und F. W. Saris, Thin Solid Films 93 (1982) 151.
169. J. H. Sinfelt, Prog. Solid State Chem. 10 (1975) 55.
170. B. E. Nieuwenhuys, Thin Solid Films 100 (1983) 355.
171. R. L. Moss und D. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 1110.
172. R. L. Moss und D. H. Thomas, J. Catal. 8 (1967) 151.

- 173. R. L. Moss und D. H. Thomas, J. Catal. 8 (1967) 162.
- 174. B. Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 175. K. Christmann und G. Ertl, Surface Sci. 33 (1972) 254.
- 176. Z. Karpinski, J. Catal. 77 (1982) 118.
- 177. B. R. Coles, J. Inst. Metals 84 (1955-1956) 346.
- 178. R. L. Moss und D. H. Thomas, Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 673.
- 179. P. Wißmann, Thin Solid Films 5 (1970) 329.
- 180. R. Vasudevan und G. Török, Z. Metallkde. 63 (1972) 581.
- 181. P. R. Rao und K. R. Rao, J. Appl. Phys. 39 (1968) 4563.
- 182. M. De, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 82.
- 183. R. Anton, Verhandl. DPG (VI) 19 (1984) 105.

Lebenslauf

6. September 1956	geboren in Nürnberg als Sohn des Disponenten Karl Häupl und seiner Ehe- frau Sieglinde, geb. Niederwald
1962 - 1968	Volksschule Stein
1968 - 1971	Peter-Vischer-Realschule Nürnberg
1971 - 1974	Hardenberg-Gymnasium Fürth
Oktober 1974	Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg im Studienfach Chemie/Dipl.
1975 - 1976	Grundwehrdienst
November 1976	Wiederaufnahme des Chemie-Studiums
Juli 1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juni 1981	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
Juni 1981	Eheschließung
Februar 1982	Abschluß der Diplom-Chemiker- Hauptprüfung
März 1982	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
seit März 1982	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

